



# TESIS DOCTORAL

---

Estudio y desarrollo de nuevos sustratos  
cerámicos como soportes de células  
fotovoltaicas en base a capas de  
calcogenuros

**Autor**

Diego Fraga Chiva

Departamento de Química Inorgánica y Orgánica

Universitat Jaume I

Castellón de la Plana

Mayo de 2017

**Directores**

Prof. Dr. Juan B. Carda Castelló

Dra. Teodora Stoyanova Lyubenova



**D. JUAN BAUTISTA CARDA CASTELLÓ, CATEDRÁTICO DEL ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y ORGÁNICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN Y LA DOCTORA TEODORA STOYANOVA LYUBENOVA, PERSONAL INVESTIGADOR CONTRATADO DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y ORGÁNICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN**

**CERTIFICAN:** Que D. Diego Fraga Chiva, Licenciado en Química por la Universitat Jaume I de Castelló de la Plana, ha realizado bajo nuestra dirección, en el programa de doctorado en Ciencias de la Universitat Jaume I, el trabajo titulado **“Estudio y desarrollo de nuevos sustratos cerámicos como soportes de células fotovoltaicas en base a capas de calcogenuros”** y que constituye la memoria de su tesis doctoral para optar al grado de Doctor en Química.

Y para que así conste y en cumplimiento de la legislación vigente, firman el presente certificado en Castellón de la Plana a 5 de Mayo de 2017

**Prof. Dr. Juan B. Carda Castelló**

**Dra. Teodora Stoyanova Lyubenova**

Dpto. de Química Inorgánica y Orgánica  
Telf. 964728247 / Fax 964728214

Campus Riu Sec s/n

12071 Castellón de la Plana



Esta Tesis Doctoral ha sido realizada gracias a la financiación de los proyectos concedidos por:

- Convocatoria de ayuda a proyectos de I+D+i “Innpacto” del Ministerio de Ciencia e Innovación. Ref. IPT-2011-0913-920000.
- Convocatoria de ayudas a proyectos de I+D+i “Retos Colaboración” del Ministerio de economía y competitividad. Ref. RTC-2014-2294-3.
- Convocatoria proyecto de investigación dentro del Programa Estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación Orientada a los “Retos de la Sociedad” del Ministerio de economía y competitividad. Ref. ENE2013-49136-C4-2-R.
- Convocatoria StartUJI de valorización de resultados de investigación financiado por la Universitat Jaume I de Castelló.



*“La Ciència es una senda per a caminar, no es una estació per a arribar i quedar-se  
parats.”*

**Vicent Sos Baynat**





A mi familia y amigos

A Inés



## AGRADECIMIENTOS

Esta tesis doctoral ha sido realizada en el departamento de Química Inorgánica y Orgánica en la Universitat Jaume I bajo la dirección del profesor Juan B. Carda Castelló y la Dra. Teodora Stoyanova Lyubenova. La realización de esta tesis doctoral ha sido posible gracias al apoyo de muchas personas a las que me gustaría mostrarles mi más sincero agradecimiento. Así, me gustaría aprovechar este espacio para agradecer a todos que me han apoyado a lo largo de estos años, tanto a nivel profesional como a nivel personal.

En primer lugar, agradecer a mi director Juan por haberme dado la oportunidad de poder realizar la tesis doctoral en su grupo de investigación, así como por su ayuda, apoyo y colaboración durante todos estos años. Al mismo tiempo me gustaría extender mi agradecimiento a la Dra. Teodora Stoyanova por su colaboración y supervisión durante estos años. También agradecer a la directora del departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Eloisa Cordoncillo, a Héctor Beltrán y al Grupo de Química del Estado Sólido por los medios que han puesto a mi alcance.

Agradecer también a la doctora y compañera Ester Barrachina toda su ayuda prestada y su colaboración en una gran parte del trabajo de esta tesis.

También han sido parte de este trabajo los técnicos operarios (Maru, Javi, Jose Miguel, Manolo y Lourdes) de diversos equipos de los Servicios Centrales de Instrumentación Científica de la Universitat Jaume I, por lo que me gustaría agradecer su ayuda y amabilidad.

Y por supuesto a todos y cada uno de mis compañeros del laboratorio, así como a los compañeros del departamento muchísimas gracias por vuestro apoyo, ayuda y amistad durante todos estos años. A Rafa por su amistad y confianza y por haber estado

siempre ahí apoyándome y animándome en todo momento, desde que empezamos juntos el master y durante el desarrollo de toda la tesis doctoral. Del mismo modo gracias a Iván por su compañerismo y por todos los momentos compartidos tanto dentro como fuera del laboratorio. A Aitor por estar siempre dispuesto a ayudar en todo momento y por sus valiosos consejos. Y a todos los compañeros del laboratorio por su amistad, ayuda y compañerismo: Diana, Noelia, Fernando y Anna.

Asimismo, agradecer a Pepe Ribera (Invest Plasma S.L.), Oscar Ruiz (grupo Torrecid) y Fernando Gómez (Camacho Recycling S.L.) por la colaboración en los proyectos de investigación y que sirven de soporte para la presente tesis doctoral. Además, gracias al profesor Alejandro Pérez y a todo su grupo de investigación por permitirme realizar parte de los ensayos del trabajo de investigación en los laboratorios del IREC. Por último, agradecer a mis compañeros de la Escuela Superior de Cerámica de l'Alcora (Jordi, Mado e Isaac) por su compañerismo durante el desarrollo del trabajo de investigación.

Finalmente, gracias a mi familia, a mis padres, José Antonio y Pili que han estado siempre ayudándome y apoyándome en los momentos difíciles. Y como no, gracias a mi mujer, Inés, por saber estar siempre a mi lado, por su apoyo constante, por hacerme reír en los momentos más complicados y por su ayuda y comprensión.

MUCHAS GRACIAS A TODOS!

## LISTADO DE ABREVIATURAS

CIGS	$\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$
ITO	$\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$
TEA	Trietanolamina
EtOH	Etanol
PVD	Deposición física de vapor
CBD	Deposición baño químico
DRX	Difracción de Rayos X
FRX	Fluorescencia de Rayos X
MEB	Microscopio de Barrido Electrónico
EDX	Análisis por energía dispersiva de rayos X
MFA	Microscopio de fuerza atómica
UV/Vis/NIR	Ultravioleta/Visible/Infrarrojo cercano
ATD/TG	Análisis térmico diferencial/termogavimétrico
$J_{sc}$	Corriente de cortocircuito
$V_{oc}$	Voltaje de circuito abierto
FF	Factor de llenado
$\eta$	Eficiencia
$R_s$	Resistencia en serie
$R_{sh}$	Resistencia de deriva
ZCE	Zona de carga espacial
CTE	Coefficiente de expansión térmica
TCO	Óxidos transparentes conductores



## RESUMEN DE LA TESIS

Esta tesis doctoral se ubica dentro del área de la Química Inorgánica y más específicamente en el campo de los materiales cerámicos. En ella se describe el desarrollo y el estudio de nuevos soportes cerámicos que puedan ser utilizados en diferentes elementos funcionales en los edificios que puedan incorporar nuevas funcionalidades fotovoltaicas. Para estas aplicaciones, se propone el desarrollo de dispositivos basados en materiales fotovoltaicos emergentes de especial interés, como son las células fotovoltaicas de capas de calcopiritas (CIGS:  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ).

La organización de este trabajo consta en primer lugar de una introducción general acerca de los materiales cerámicos, la incorporación de residuos en el proceso cerámico dentro del concepto de la economía circular y las células solares de CIGS, destacando en particular aquellos aspectos de mayor relevancia para el trabajo que se presenta posteriormente (capítulo 1). A continuación, se describen los objetivos generales de la tesis (capítulo 2) y seguidamente un capítulo experimental (capítulo 3) en el que se detallan los materiales y métodos utilizados durante la realización de esta tesis doctoral. Los resultados obtenidos en este trabajo científico se encuentran recogidos en el capítulo 4. Y finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones generales.

En la primera parte de este trabajo se describe el estudio de laminados cerámicos esmaltados proporcionados por el grupo cerámico Torrecid S.A. En la superficie de los mismos, se van a desarrollar las células solares de CIGS y se va a evaluar la influencia de la composición del esmalte sobre el dispositivo fotovoltaico. Los resultados de este trabajo han permitido la publicación del artículo en la revista Solar Energy, que lleva por título “*Effect of alkali doping on CIGS photovoltaic ceramic tiles*”. Con la finalidad de analizar los dispositivos fotovoltaicos desarrollados se han caracterizado estructuralmente y morfológicamente a través de diferentes técnicas experimentales

como son la difracción de rayos X, la microscopía MEB/EDX, la microscopia MFA, la espectroscopia FRX y las medidas eléctricas.

Una vez estudiados estos soportes, se han desarrollado nuevos soportes cerámicos mediante la introducción de materiales procedentes del reciclaje, tanto del propio sector cerámico como de otros sectores como es el del vidrio reciclado. De este modo, se han desarrollado soportes de gres porcelánico en base a la introducción de hasta un 20% en peso de materiales procedentes del reciclaje en su composición. Se han estudiado las propiedades reológicas, diagramas de gresificación y resistencia mecánica de las muestras preparadas. Se ha seleccionado la composición óptima en base a sus propiedades y sobre esta se ha desarrollado el dispositivo fotovoltaico de CIGS. Finalmente se ha caracterizado estructural, morfológica y eléctricamente el dispositivo desarrollado. A partir de los resultados de esta parte de la tesis se han publicado los artículos que llevan por título *“Incorporación de residuos derivados de la fabricación cerámica y del vidrio reciclado en el proceso cerámico integral”* (Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio) y *“Ecologic ceramic substrates for CIGS solar cells”* (Ceramics International).

Por otra parte, también se han formulado soportes de naturaleza vitrocerámica a partir de la introducción de residuos procedentes de una central térmica y del sector del vidrio reciclado. Se han analizado dichos residuos y posteriormente se han formulado y caracterizado dos formulaciones en base a estos materiales. Una vez estudiado el comportamiento de estos soportes y con la finalidad de analizar la eficacia como soporte de células solares, se ha elegido uno de ellos, se ha fabricado el dispositivo fotovoltaico de CIGS y se ha evaluado eléctricamente la eficiencia del dispositivo.

Además, se ha estudiado el desarrollo de capas de contacto inferior alternativas a las capas convencionales (fundamentalmente, Mo), basadas en la integración de esmaltes conductores de cara a su compatibilidad en un proceso productivo cerámico. Para ello, se han estudiado tres esmaltes diferentes en base a los elementos conductores de



Ag, Au y Mo proporcionados por el grupo Torrecid. Sobre los soportes esmaltados con estos elementos conductores, se ha depositado la capa de CIGS y se han caracterizado estructural y morfológicamente. Los resultados de esta parte de la tesis se han publicado en la revista International Journal of Applied Ceramic Technology el artículo que lleva por título “*Ceramic enamels as new back contacts for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based photovoltaic tile*”. En el esmalte conductor en base a MoO<sub>3</sub> se ha estudiado la reducción de este óxido a la fase metálica de Mo.

Finalmente, se ha llevado a cabo un estudio de re-escalado e integración arquitectónica de las células CIGS sobre laminados cerámicos esmaltados.



## INDICE

1. Introducción.....	3
1.1 La industria de baldosas cerámicas en el siglo XXI .....	3
1.2 Automatización del proceso cerámico: Industria 4.0 .....	9
1.2.1 Desarrollo de grandes laminados cerámicos.....	10
1.2.2 Digitalización de la línea de producción cerámica .....	12
1.2.3 Materiales de elevada resistencia mecánica .....	15
1.3 Economía circular .....	17
1.3.1 Ahorro en materias primas .....	17
1.3.2 Reintroducción de residuos .....	20
1.3.2.1 Soportes cerámicos .....	20
1.3.2.2 Vitrocerámicos.....	22
1.3.3 Valorización y nuevas funcionalidades de las baldosas cerámicas .....	26
1.4 Energía solar fotovoltaica .....	28
1.4.1 Aspectos generales .....	28
1.4.2 Segunda generación de células solares (“Thin films”).....	33
1.5 Células solares de CIGS .....	37
1.5.1 Estructura de las células solares de CIGS .....	37
1.5.2 Sustrato .....	38
1.5.3 Contacto inferior.....	41
1.5.4 Capa absorbente (semiconductor de tipo p).....	42
1.5.5 Capa buffer (semiconductor de tipo n) .....	43
1.5.6 Contacto transparente frontal .....	45
1.6 El Sistema $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ .....	48
1.6.1 Estructura cristalina del compuesto CIGS.....	50
1.6.2 Propiedades ópticas .....	54
1.7 Métodos de deposición de la calcopirita.....	57
1.7.1 Métodos de vacío .....	57
1.7.2 Métodos de no vacío (rutas químicas) .....	59
1.8 Propiedades eléctricas de los dispositivos fotovoltaicos.....	63
2. Objetivos .....	77
3. Metodología Experimental .....	81
3.1 Formulación de laminados de gres porcelánico introduciendo residuos industriales en su composición.....	81
3.1.1 Formulación del engobe y del esmalte.....	84
3.2 Formulación de soportes vitrocerámicos a partir de materiales reciclados..	85
3.3 Síntesis y preparación de la tinta de CIGS .....	87
3.4 Ensamblaje del dispositivo solar.....	91

3.4.1	Deposición del contacto inferior de Mo .....	91
3.4.2	Tratamiento térmico en atmosfera de selenio .....	92
3.4.3	Deposición capa “buffer” .....	93
3.4.4	Deposición capas ventana.....	95
3.5	Técnicas de caracterización.....	96
3.5.1	Análisis térmico (ATD/TG) .....	96
3.5.2	Dilatometría .....	97
3.5.3	Difracción de rayos X en polvo (DRX) .....	97
3.5.4	Espectroscopia de Fluorescencia de rayos X (FRX) .....	98
3.5.5	Microscopia de electrónica de barrido (MEB) .....	100
3.5.6	Microscopia de fuerza atómica (MFA) .....	101
3.5.7	Microscopia de calefacción.....	101
3.5.8	Espectrofotometría Ultra-Violeta/Visible/Infrarroja (UV/Vis-NIR) 102	
3.5.9	Medida de los parámetros eléctricos .....	104
3.6	Otras técnicas utilizadas para estudiar el comportamiento de las pastas cerámicas 105	
3.6.1	Determinación de la resistencia mecánica.....	105
3.6.2	Determinación de la plasticidad de las pastas cerámicas. Método de Pfefferkon 106	
3.6.3	Determinación de la contracción lineal y la absorción de agua en las pastas cerámicas. diagramas de gresificación.....	107
3.6.4	Técnicas de medida de tamaño de partícula .....	109
3.6.5	Análisis elemental.....	109
3.6.6	Diagramas de transformación-tiempo-temperatura (TTT) .....	110
3.7	Referencias de los soportes estudiados .....	111
4.	Resultados y discusión.....	115
4.1	Células CIGS sobre laminados de gres porcelánico .....	115
4.1.1	Caracterización del soporte arcilloso .....	115
4.1.2	Caracterización de los esmaltes.....	118
4.1.3	Ensamblaje y caracterización del dispositivo fotovoltaico .....	123
4.1.4	Caracterización optoelectrónica.....	131
4.1.5	Conclusiones .....	136
4.2	Células CIGS sobre laminados de gres porcelánico ecológicos.....	137
4.2.1	Materiales utilizados en la formulación de gres porcelánico .....	137
4.2.1.1	Estudio del comportamiento térmico y de la homogeneidad composicional del vidrio reciclado.....	138
4.2.2	Caracterización de las composiciones formuladas.....	141
4.2.3	Ensamblaje y caracterización del dispositivo fotovoltaico .....	147

4.2.4	Caracterización optoelectrónica.....	150
4.2.5	Conclusiones .....	151
4.3	Células CIGS sobre soportes vitrocerámicos .....	153
4.3.1	Caracterización de los residuos industriales.....	153
4.3.2	Caracterización de las composiciones formuladas .....	156
4.3.3	Ensamblaje y caracterización del dispositivo fotovoltaico .....	176
4.3.4	Caracterización optoelectrónica.....	177
4.3.5	Conclusiones .....	179
4.4	Esmaltes conductores como contacto inferior en las células tipo CIGS .....	181
4.4.1	Esmalte de plata .....	181
4.4.2	Esmalte de oro.....	187
4.4.3	Esmalte de molibdeno.....	196
4.4.4	Conclusiones .....	199
4.5	Re-escalado e integración arquitectónica de las células de cigs.....	201
4.5.1	Re-escalado.....	201
4.5.2	Estudio integración arquitectónica.....	202
4.5.3	Conclusiones .....	205
5.	Conclusiones .....	209
	Divulgación de este trabajo .....	215
	Artículos publicados.....	215
	Congresos nacionales .....	218
	Congresos internacionales .....	225
	Anexo .....	233



## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Rutas de procesamiento para la fabricación de material vitrocerámico. ....	24
Tabla 2. Propiedades de los materiales que componen el dispositivo fotovoltaico. ....	40
Tabla 3. Eficiencias record para los diferentes compuestos de calcopirita. ....	50
Tabla 4. Materiales utilizados en la formulación, donde se indica la composición nominal y su procedencia. ....	81
Tabla 5. Composiciones preparadas para obtener pastas de gres porcelánico (% en peso). ....	82
Tabla 6. Condiciones de trabajo de las distintas composiciones. ....	83
Tabla 7. Composiciones de los esmaltes formulados. ....	84
Tabla 8. Materias primas procedentes del reciclado y su composición nominal. ....	85
Tabla 9. Composiciones de las muestras de vitrocerámicos formuladas (% en peso). ....	85
Tabla 10. Reactivos utilizados para la síntesis y la preparación de la tinta de CIGS. ....	88
Tabla 11. Parámetros tecnológicos de deposición de la capa de Mo. ....	91
Tabla 12. Condiciones experimentales de trabajo. ....	99
Tabla 13. Ciclo del horno mufla para la elaboración del diagrama TTT. ....	110
Tabla 14. Análisis químico del soporte arcilloso (% en peso). ....	116
Tabla 15. Datos de los contenidos de Na y K en los esmaltes preparados por Grupo Torrecid (% en peso). ....	118
Tabla 16. Resultados del análisis químico mediante FRX de la muestra TR5. ....	128
Tabla 17. Resumen de los parámetros eléctricos de las mejores células CIGS sobre cerámica. ....	135
Tabla 18. Análisis químico de materias primas/residuos para la formulación de los soportes (% peso óxidos). ....	137
Tabla 19. Microscopia de calentamiento del vidrio reciclado y del feldespato sódico-potásico. ....	139
Tabla 20. Análisis químico mediante FRX de las formulaciones desarrolladas. (% en peso). ....	141
Tabla 21. Análisis químico del engobe y el esmalte (% peso). ....	146
Tabla 22. Microanálisis EDX (% en peso) de la capa de CIGS. ....	150
Tabla 23. Análisis químico semicuantitativo de los residuos industriales utilizados (% en peso). ....	153
Tabla 24. Resultados del análisis elemental de carbono y azufre medido mediante combustión a elevada temperatura. ....	155
Tabla 25. Análisis químico de las composiciones A y B (% en peso). ....	156
Tabla 26. Resultados del análisis elemental de carbono y azufre. ....	163
Tabla 27. EDX de la capa de CIGS sobre el soporte TR10. Resultados en % en peso. ....	193
Tabla 28. Parámetros eléctricos de las muestras obtenidas. ....	195
Tabla 29. Resultados de la medida de la resistencia laminar. ....	198
Tabla 30. Medidas eléctricas del dispositivo desarrollado sobre los sustratos cerámicos de 5x5cm <sup>2</sup> y de 10x10cm <sup>2</sup> . ....	202
Tabla 31. Materiales utilizados en la instalación fotovoltaica. ....	203





## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clúster cerámico de la provincia de Castellón.....	4
Figura 2. Evolución de la producción y de las ventas del sector cerámico español. (Fuente ASCER).....	6
Figura 3. Esquema del proceso de fabricación de baldosas cerámicas. ....	8
Figura 4. Evolución tecnológica de la industria cerámica en los últimos años.....	13
Figura 5. Esquema de la economía circular .....	17
Figura 6. Transformación de vidrio a vitrocerámico: (a) Formación de núcleos, (b) crecimiento del cristal alrededor del núcleo y (c) microestructura vitrocerámica. ....	23
Figura 7. Espectro de irradiancia solar .....	30
Figura 8. Gráfica de las máximas eficiencias de los diferentes tipos de energías solares fotovoltaicas .....	31
Figura 9. Representación esquemática de una célula solar de CIGS.....	37
Figura 10. a) Estructura cristalina de la calcopirita $\text{CuInSe}_2$ , b) Estructura de la blenda de cinc, $\text{ZnS}$ .....	51
Figura 11. Relación de las energías del band gap con el parámetro de red.....	52
Figura 12. Band gap directo y band gap indirecto. ....	55
Figura 13. Eficiencia teórica como función de la energía de band gap para una irradiación global AM1.5. El band gap de algunos semiconductores están indicados en el gráfico. ....	56
Figura 14. Circuito eléctrico de una célula fotovoltaica. ....	64
Figura 15. Representación de la variación de los parámetros $I_{sc}$ y $V_{oc}$ en función del band gap sobre un espectro de la radiación solar.....	69
Figura 16. Curva J-V esquemática de una célula solar en la oscuridad y bajo iluminación.....	70
Figura 17. a) Efecto del aumento de la resistencia de serie y b) efecto de la disminución de la resistencia paralela en la curva I-V (la curva exterior representa $R_s = 0$ y $R_{sh} = \infty$ para a) y b) respectivamente). ....	73
Figura 18. Esquema de las reacciones que tienen lugar .....	87
Figura 19. Diagrama de flujo de la síntesis vía selenitos metálicos de Cu, In y Ga. ....	89
Figura 20. Esquema del molibdeno trilayer .....	92
Figura 21. Horno tubular de tres zonas disponible en el IREC. ....	93
Figura 22. Ejemplo de deposición de CdS mediante CBD realizado en los laboratorios del IREC.....	94
Figura 23. a) Sputtering utilizado para el depósito de las capas ventana y b) Equipo para marcar mecánicamente las mini-celdillas de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ .....	95
Figura 24. Imagen del equipo empleado para el análisis ATD/TG.....	96
Figura 25. Difractómetro de rayos X Bruker-AXS D4 Endeavor.....	98
Figura 26. Espectrómetro secuencial de rayos X por dispersión de onda Bruker S4 Pioneer. ....	99
Figura 27. Microscopio electrónico de barrido JEOL 7001F. ....	100
Figura 28. Microscopio de fuerza atómica JEOL JSPM. ....	101
Figura 29. Simulador solar Sun 3000 class AAA.....	104
Figura 30. Flexómetro de tres apoyos. ....	106
Figura 31. Equipo de medida del tamaño de partícula. ....	109
Figura 32. Diagrama de gresificación de la pasta cerámica estudiada .....	117
Figura 33. Resultado de DRX de los esmaltes. ....	119
Figura 34. Micrografías MEB de la superficie esmaltada de los laminados cerámicos (imagen obtenida a través del detector de electrones secundarios). ....	120
Figura 35. Imágenes del MFA de los esmaltes estudiados.....	121
Figura 36. Muestras cerámicas esmaltadas y posteriormente recubiertas con la capa de Mo... ..	122

Figura 37. DRX de la capa de CIGS sobre los distintos sustratos cerámicos estudiados.....	124
Figura 38. Micrografías MEB de la sección transversal de las baldosas cerámicas fotovoltaicas. .....	126
Figura 39. Foto de las celdas fotovoltaicas fabricadas sobre los soportes cerámicos.....	127
Figura 40. “Mapping” del espesor de capa de CIGS y distribución de la tinta sobre la superficie de la baldosa cerámica. ....	130
Figura 41. EDX en línea de la sección transversal de la muestra TR8. ....	131
Figura 42. Determinación del band gap de CIGS.....	132
Figura 43. Micrografía MEB de vidrio reciclado.....	140
Figura 44. Viscosidad dinámica aparente y tixotropía de las composiciones desarrolladas. Datos tomados a una velocidad de corte de $1000\text{ s}^{-1}$ .....	142
Figura 45. Diagramas de gresificación de las muestras. ....	143
Figura 46. Índice de plasticidad de las diferentes composiciones.....	143
Figura 47. Resistencia mecánica a la flexión. ....	144
Figura 48. Micrografías MEB de las muestras a) M0 y b) M15.....	145
Figura 49. DRX de la capa de CIGS sobre los soportes cerámicos M0 y M15.....	148
Figura 50. MEB de la sección transversal del dispositivo fotovoltaico desarrollado a) sobre la muestra M0 y b) sobre la muestra M15. ....	149
Figura 51. Determinación del band gap de CIGS.....	150
Figura 52. Curva J-V de la célula fotovoltaica sobre las muestras M0 y M15.....	151
Figura 53. DRX de los residuos industriales.....	154
Figura 54. Distribución del tamaño de partícula .....	155
Figura 55. Diagrama de Gingsberg en donde se muestran las composiciones A y B.....	157
Figura 56. Diagrama de Raschin-Tschetveritkov en donde se muestran las composiciones A y B. ....	158
Figura 57. Diagrama Lebedeva en donde se muestran las composiciones A y B. ....	159
Figura 58. Difractograma de las composiciones fritadas A y B .....	160
Figura 59. Curva de sinterización de las composiciones fritadas obtenida mediante microscopio de calentamiento. ....	161
Figura 60. Diagrama ATD/TG de las composiciones A y B.....	162
Figura 61. Análisis dilatométrico de las composiciones A y B.....	162
Figura 62. Difractogramas de las distintas cocciones en horno eléctrico rápido tipo mufla, para las temperaturas de $800^{\circ}\text{C}$ . ....	164
Figura 63. Difractogramas de las distintas cocciones en horno eléctrico rápido tipo mufla, para las temperaturas de $850^{\circ}\text{C}$ . ....	165
Figura 64. Difractogramas de las distintas cocciones en horno eléctrico rápido tipo mufla, para la temperatura de $900^{\circ}\text{C}$ .....	166
Figura 65. Difractogramas de las distintas cocciones en horno eléctrico rápido tipo mufla, para las temperaturas de $950^{\circ}\text{C}$ . ....	167
Figura 66. Difractogramas de las distintas cocciones en horno eléctrico rápido tipo mufla, para las temperaturas de $1000^{\circ}\text{C}$ . ....	168
Figura 67. Diagrama TTT.....	169
Figura 68. Evolución de la fase anortita atendiendo al $\% \text{ I}_\text{N}/\text{I}_\text{G}$ en función de la temperatura. .....	170
Figura 69. Evolución de la fase hedenbergita atendiendo al $\% \text{ I}_\text{N}/\text{I}_\text{G}$ en función de la temperatura.....	171
Figura 70. Micrografías de las diferentes muestras después del tratamiento térmico durante 30 minutos: a) $800^{\circ}\text{C}$ , b) $825^{\circ}\text{C}$ , c) $900^{\circ}\text{C}$ , d) $950^{\circ}\text{C}$ , e) $975^{\circ}\text{C}$ , f) $1000^{\circ}\text{C}$ . ....	172

Figura 71. Variación de la densidad aparente, resistencia a la flexión y microdureza con la temperatura durante 30 min de mantenimiento.....	173
Figura 72. Variación de la contracción lineal y absorción de agua con la temperatura durante 30 min de mantenimiento. ....	174
Figura 73. Variación de los parámetros de CIELab con la temperatura durante 30 min de mantenimiento. ....	175
Figura 74. Imagen de piezas tratada durante 30 minutos a diferentes temperaturas. ....	175
Figura 75. DRX de la capa de CIGS sobre el soporte vitrocerámico. ....	176
Figura 76. Dispositivo desarrollado (a) Imagen, (b) MEB de la sección transversal. ....	177
Figura 77. Curva J-V de la célula de CIGS sobre el soporte vitrocerámico.....	178
Figura 78. DRX de la muestra TR9. ....	181
Figura 79. Micrografía MEB de la muestra TR9: (a) sección transversal y (b) superficial (vista frontal).....	182
Figura 80. Topografía superficial de la muestra TR9, obtenida mediante MFA. ....	183
Figura 81. DRX muestras CIGS sobre el soporte TR9 tratadas térmicamente: a) T= 200°C, b) T= 350°C, c) T= 400°C, d) T= 450°C y e) T= 500°C. ....	184
Figura 82. Imágenes de MEB de la superficie de las muestras estudiadas. ....	185
Figura 83. Imagen de la sección transversal de las muestras. ....	186
Figura 84. DRX del soporte TR10. ....	187
Figura 85. Micrografía MEB del soporte TR10: (a) sección transversal y (b) superficial (vista frontal).....	188
Figura 86. Topografía superficial obtenida mediante MFA del soporte TR10.....	188
Figura 87. DRX de las muestras tratadas a diferentes temperaturas a) 200°C, b) 350°C, c) 400°C, d) 450°C y e) 500°C. ....	189
Figura 88. Imágenes MEB de la superficie de la capa de CIGS .....	190
Figura 89. Imágenes MEB de la sección transversal de las muestras de CIGS sobre el soporte TR10. ....	191
Figura 90. Imagen de los dispositivos desarrollados b) 350°C, c) 400°C, d)450°C y e) 500°C. ....	194
Figura 91. Imagen de la muestra TR11.....	196
Figura 92. DRX de la muestra TR11 tratada en atmosfera reductora a las diferentes temperaturas. ....	197
Figura 93. Imagen de los protoipo de CIGS sobre laminados cerámicos de a) 5x5 cm <sup>2</sup> y b) 10x10 cm <sup>2</sup> .....	201
Figura 94. Ejemplo Integración CIGS BIPV desarrollado por <i>Manz CIGS Technology</i> . (Fuente <a href="http://www.manz.com">www.manz.com</a> ) .....	203
Figura 95. Comparativa entre el consumo y la producción estimada de energía durante 1 año. ....	204



# CAPÍTULO 1

## Introducción

---



## **1. INTRODUCCIÓN**

### **1.1 LA INDUSTRIA DE BALDOSAS CERÁMICAS EN EL SIGLO XXI**

El inicio de la industria cerámica se remonta a la tradicional actividad alfarera. En la época musulmana se convierte en una artesanía muy activa, explotándose numerosos yacimientos de arcilla tanto para la cerámica como para la alfarería. El siglo XVIII viene marcado por una fecha histórica, en 1727, el conde de Aranda, señor de Alcalatén, fundó la Fábrica de Cerámica de Alcora, elevando esta tradicional artesanía cerámica a la categoría artística con proyección nacional e internacional<sup>1</sup>.

En el primer tercio del siglo XIX se establecen las primeras fábricas que perduran hasta la actualidad, éste es el inicio de una riqueza que se ha ido acentuando y modernizando hasta nuestros días y es durante la primera mitad del siglo XIX, mientras que Alcora entra en profunda crisis, cuando Castellón, Ribesalbes y Onda registran un auge extraordinario del azulejo. En los primeros años del siglo XX se observa un aumento importante de exportaciones a nivel nacional y la entrada en el mercado internacional. Al final de la primera guerra mundial se produce un aumento en el número de fábricas, pero constan estas industrias con muy poca modernización y un escaso nivel tecnológico, realizándose, en su mayor parte, procesos manuales como el esmaltado o el prensado. Así, uno de los retos del siglo XXI es la mayor

---

<sup>1</sup> Escribano, P., Carda, J., Cordoncillo, E., Esmaltes y pigmentos cerámicos, FAENZA EDITRICE IBERICA s.l.

automatización de las industrias, así como el desarrollo de baldosas cerámicas con nuevas funcionalidades<sup>2</sup>.

En la actualidad, una de las principales características del sector azulejero español es su concentración geográfica en la provincia de Castellón, en especial en el área delimitada al norte por Alcora y Borriol, al oeste por Onda, al sur por Nules y al este por Castellón de la Plana (Figura 1). El sector se conforma como un clúster o distrito industrial que cuenta con toda una serie de industrias auxiliares (empresas para la fabricación de pastas (atomizados), fritas, esmaltes y pigmentos y tintas para la decoración digital, ink-jet, etc.) y organizaciones relacionadas en un área geográfica delimitada. Dentro de este “cluster” cerámico también se enmarca la Universitat Jaume I de Castelló. Esto le confiere un carácter único y es una de las claves de su competitividad a nivel mundial.



**Figura 1.** Clúster cerámico de la provincia de Castellón.

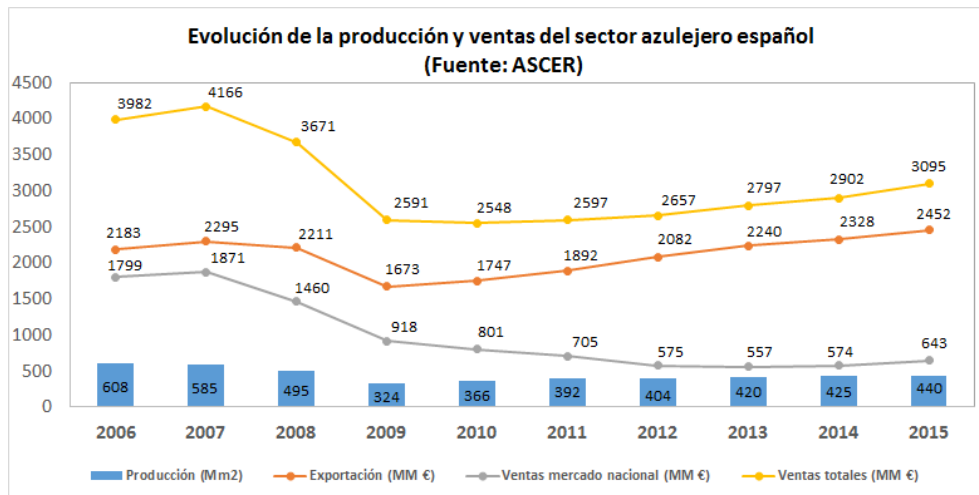
---

<sup>2</sup> E. Tortajada Esparza, D.G.E., I. Fernández de Lucio, 2008. La evolución tecnológica del distrito cerámico de Castellón: la contribución de la industria de fritas, colores y esmaltes. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 47, 57-80.



La evolución del sector durante los últimos años se refleja en la Figura 2, donde se aprecia una fuerte caída de producción y ventas en 2009, año crítico en el sector azulejero español. A partir de este año, el sector empieza a remontar sobre todo en las exportaciones, mientras que las ventas nacionales se van reduciendo paulatinamente hasta el en 2013 (557 MM €), debido a la paralización del sector de la construcción en España. No obstante, en 2014 se ha producido un punto de inflexión alcanzándose en 2015 los 643 MM €.

En cuanto a la producción, esta marca un mínimo en 2009 (324 Mm<sup>3</sup>), que se corresponde aproximadamente con la mitad del año 2006, alcanzándose los 440 Mm<sup>2</sup> en 2015, gracias a las ventas en el exterior. Según datos de la asociación española de fabricantes de azulejos y pavimentos cerámicos (ASCER), en 2015, los principales destinos de la exportación española han sido, por este orden: Francia, Arabia Saudí, Reino Unido, EEUU y Argelia. Así, el sector cerámico español durante el año 2015 ha sido el primer país europeo productor de baldosas cerámicas. Las ventas totales en 2015 han alcanzado los 3075 millones de euros. Además, es el primer país europeo exportador y segundo a nivel mundial, alcanzando en el año 2015 los 2452 millones de euros en esta materia. Con todos estos datos, el sector cerámico es el tercer sector industrial que más superávit aporta a la balanza comercial española.



**Figura 2.** Evolución de la producción y de las ventas del sector cerámico español. (Fuente ASCER)

Según las normas UNE-EN y las recientes normas ISO, las baldosas cerámicas son placas de poco grosor, generalmente utilizadas para revestimiento de suelos y paredes, fabricadas a partir de composiciones de arcillas y otras materias primas inorgánicas, que se someten a molienda y/o amasado, se moldean y seguidamente son secadas y cocidas a temperatura suficiente para que adquieran establemente las propiedades requeridas<sup>3</sup>. Las arcillas utilizadas en la composición del soporte pueden ser de cocción roja o bien de cocción blanca. Los azulejos, tanto de pavimento como de revestimiento de paredes, son piezas cerámicas impermeables que están constituidas normalmente por un soporte arcilloso y unos recubrimientos vítreos: el engobe y el esmalte cerámico. En la Figura 3 se muestra el proceso de producción de las baldosas cerámicas. En primer lugar, se seleccionan las materias primas que deben

<sup>3</sup> ASCER, Guía de la baldosa cerámica, 2011.

formar parte de la composición de la pasta, que son fundamentalmente arcillas, feldespatos, arenas, carbonatos y caolines. Posteriormente, la preparación de la pasta cerámica consiste en el mezclado de estas materias primas, la molienda vía húmeda mediante molinos de bolas y el secado en los atomizadores hasta obtener el polvo a una humedad adecuada para poder prensarse. Tras un proceso de prensado, la pieza cerámica se somete a una etapa de secado. El esmaltado consiste en la aplicación de una o varias capas de vidriado con un espesor entre 75-500  $\mu\text{m}$  que cubre la superficie de la pieza. Por último, la cocción de las piezas cerámicas consiste en someterlas a un ciclo térmico, durante el cual tienen lugar una serie de reacciones en la pieza que provocan cambios en su microestructura y le confieren sus propiedades finales (resistencia mecánica, resistencia a los agentes químicos, estabilidad dimensional, facilidad de limpieza, brillo, etc.).

### 1.1 La industria de baldosas cerámicas en el siglo XXI

---



**Figura 3.** Esquema del proceso de fabricación de baldosas cerámicas.

## **1.2 AUTOMATIZACIÓN DEL PROCESO CERÁMICO: INDUSTRIA 4.0**

La implantación de la industria 4.0 se está abriendo paso de manera creciente ya en el ámbito del sector cerámico. Con el término de industria 4.0 se pretende acuñar a la revolución tecnológica que actualmente está teniendo lugar en el mundo industrial gracias a las tecnologías de la información y la comunicación (TICs)<sup>4</sup>. Esta revolución no solo está teniendo lugar en el entorno industrial, sino en el resto de ámbitos de nuestra vida, lo que produce un efecto multiplicador en la velocidad de implantación, el impacto, las posibles innovaciones, las inversiones realizadas, etc. Se considera, que su evolución e implementación significará la 4ª revolución industrial. Esta nueva transformación industrial estará sustentada en la llamada “fábrica inteligente”, caracterizada por la interconexión de máquinas y sistemas en el propio espacio de producción, y con un fluido intercambio de información con el exterior, referido a la oferta y demanda, clientes, competidores, etc.

Los principales aspectos abordados en la Industria 4.0 son los siguientes:

- La personalización masiva posibilitada por las Tecnologías de la Información en la fabricación de productos, lo que significa que la producción debe adaptarse a las necesidades de los individuos.
- Adaptación de la cadena de producción de una manera flexible y automática a las exigencias del entorno que cambia rápidamente.

---

<sup>4</sup> Oesterreich, T.D., Teuteberg, F., 2016. Understanding the implications of digitisation and automation in the context of Industry 4.0: A triangulation approach and elements of a research agenda for the construction industry. *Computers in Industry* 83, 121-139.

- El seguimiento y la auto-conciencia de diferentes componentes y productos y su comunicación mutua con otros productos y máquinas.
- Avanzados paradigmas de interacción hombre-máquina, que incluye nuevas formas radicales de interactuar y operar en las fábricas.
- Optimización de la producción gracias a la comunicación posibilitada por el internet de las cosas en las fábricas inteligentes.
- La aparición de nuevos modelos de negocio, lo que contribuirá a nuevas y radicales formas de interacción en la cadena de valor.

### **1.2.1 Desarrollo de grandes laminados cerámicos**

En los últimos años se ha producido un notable aumento en los conocimientos a nivel de laboratorio y producción de nuevos materiales cerámicos para pavimentos y revestimientos, que han confirmado su expansión con sus usos en fachadas y especialmente en sistemas constructivos de fachadas ventiladas. Los tipos de materiales para soportes: gres extruido, gres de monococción, gres porcelánico y materiales vitrocerámicos se han ido ampliando y ahora puede decirse ya que no hay límite para la producción de todo tipo de plaquetas de tipo cerámico.

La última tendencia en la industria cerámica es ir hacia la fabricación de laminados de gran formato. En la actualidad ya se pueden fabricar grandes formatos de hasta 3x1 m<sup>2</sup> o incluso superiores con un espesor reducido (entre 3 y 6 mm)<sup>5, 6, 7</sup>. Estos laminados muestran una destacada uniformidad

---

<sup>5</sup> M. Raimondo, M.D., C. Zanelli, G. Guarini, A. Gozzi, F. Marani, L. Fossa, 2010. Processing and properties of large-sized ceramic slabs. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 49, 289-296.

microestructural y estabilidad dimensional, dentro de un amplio margen de temperaturas de cocción. La composición de las fases y la compacidad de la microestructura, son muy semejantes a las que presentan las baldosas de gres porcelánico convencionales. Los valores de la capacidad de absorción de agua, densidad aparente, porosidad cerrada, propiedades funcionales, así como las propiedades tribológicas y mecánicas se sitúan en los mejores valores de las piezas de gres porcelánico. No obstante, las grandes dimensiones, unidas al reducido espesor dotan a las piezas de una cierta flexibilidad. Gracias a estas propiedades, se pueden utilizar los grandes formatos, en nuevas aplicaciones, construcción y edificación (sin desmontar los pavimentos preexistentes, fachadas ventiladas, revestimiento de túneles, paneles aislantes etc.) muebles (encimeras y puertas), etc.

---

<sup>6</sup> [www.sacmiiberica.com](http://www.sacmiiberica.com), in.

<sup>7</sup> A. Gozzi, F.M., M. Dondi, M. Raimondo, C. Zanelli, 2009. Technological behaviour of low-thickness ceramic tile. *Ceramic World review* 83, 78-82.

### **1.2.2 Digitalización de la línea de producción cerámica**

En este punto trataremos de analizar cuáles son las tendencias y las últimas innovaciones, que en la dirección de la automatización han aparecido y se han implantado en el sector cerámico. Tras el desarrollo de los hornos de monococción, los hornos han sofisticado su diseño y han incorporado mejoras continuas incluyendo la adaptación para gas, el ahorro de energía, y recientemente la ingeniería de control.

Por otra parte, en los últimos años se han producido grandes innovaciones en la dirección de la decoración y que se han ido implantando en el sector<sup>8,9</sup>. Un claro ejemplo es la aparición de la tecnología “inkjet” para la decoración digital<sup>10</sup>. Desde el año 2000 esta tecnología ha ido emergiendo hasta la actualidad, donde ya está ampliamente integrada en el proceso productivo. Así, los avances tecnológicos que se han producido en la industria cerámica hasta llegar al desarrollo de la industria 4.0 se resumen en la Figura 4.

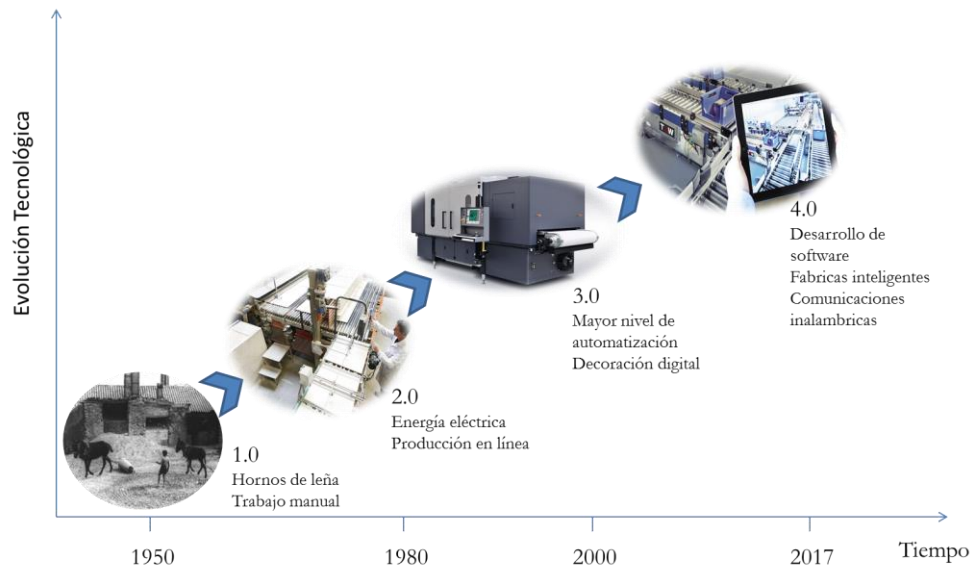
---

<sup>8</sup> Albors, J., Hervás, J.L., 2011. La industria cerámica europea en el siglo XXI. Retos tecnológicos y desafíos de la próxima década. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 45, 13-21.

<sup>9</sup> Sánchez, E., García-Ten, J., Sanz, V., Moreno, A., 2010. Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. *Ceramics International* 36, 831-845.

<sup>10</sup> [www.kerajet.com](http://www.kerajet.com), in.





**Figura 4.** Evolución tecnológica de la industria cerámica en los últimos años.

La decoración cerámica a través de la tecnología digital “inkjet” ha representado uno de los principales hitos de innovación acontecidos en la historia reciente de la cerámica plana industrial. Tras la aparición de los hornos monoestratos por rodillos y la importantísima aportación que tuvieron los sistemas de decoración por huecogrado, nos encontramos ahora con esta trascendente innovación en el sector cerámico. Durante esta última década la tecnología ha evolucionado enormemente. El continuo avance en el desarrollo de cabezales, de electrónica, de software y los desarrollos de tintas han permitido una profunda consolidación de esta tecnología en el sector cerámico.

También la obtención de esmaltes que puedan aplicarse con sistemas digitales que permitan a su vez decorar y esmaltar simultáneamente e incluso de forma sincronizada y así poder aportar efectos a la decoración cerámica con todas las ventajas de los sistemas digitales. Aunque la verdadera innovación que se

pretende conseguir es una innovación de proceso, ya que de esta forma se cierra el círculo para producir por primera vez un azulejo íntegramente con tecnología digital, extendiendo al resto de materiales cerámicos las mismas y numerosas ventajas que ofrece la digitalización para el color y la gráfica.

Las TICs, se van incorporando lentamente a la línea de proceso cerámica. No obstante, se requieren actitudes más innovadoras por parte de los adoptadores para facilitar su incorporación al proceso ya que este es, de momento, un proceso de empuje más que de demanda tecnológica. Los cambios futuros en las fases últimas de la cadena de valor, fundamentalmente en la distribución y su conexión con la fabricación, van a incidir en la demanda tecnológica dirigiéndose hacia la fabricación flexible como ha ocurrido en otros sectores.

### **1.2.3 Materiales de elevada resistencia mecánica**

La pasta cerámica es una mezcla de materias primas, la mayor parte de ellas naturales, que tras ser sometida al proceso de fabricación adecuado, da lugar al cuerpo o soporte de la baldosa cerámica. En el caso del soporte cerámico de gres porcelánico, está constituido por una pasta procedente del proceso de atomización y cuyos componentes principales son: arcillas, feldespatos y cuarzo<sup>11</sup>. Actualmente, es necesaria la utilización de arcillas de naturaleza caolinítica, muchas veces procedentes de terceros países (Ucrania, Reino Unido) y de feldespatos sódico-potásicos, también importados (Turquía). Con dicha composición se consigue una alta estabilidad dimensional y también un alto grado de gresificación (muy baja porosidad).

El gres porcelánico es un material muy compacto, duro, homogéneo, no vidriado, de baja o casi nula porosidad<sup>12,13</sup>. Material de construcción ideal para pavimentos con tráfico pesado y alto tránsito<sup>14</sup>, como para uso tanto en interiores como exteriores, con gran variedad de diseños y colores. Su porosidad extremadamente baja, le confiere excelentes propiedades mecánicas y químicas, resistencia a la helada, lo que le hace útil para su uso como pavimento o revestimiento en exteriores en zonas frías. Dicho material

---

<sup>11</sup> A. Barba, V.B., C. Feliu, J. García, F. Ginnés, E. Sanchez, V. Sanz, Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas, Castellón, 1997.

<sup>12</sup> Zanelli, C., Raimondo, M., Guarini, G., Dondi, M., 2011. The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* 357, 3251-3260.

<sup>13</sup> Tenorio Cavalcante, P.M., Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., Rocha e Almendra, E., 2004. The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware. *Ceramics International* 30, 953-963.

<sup>14</sup> Dondi, M., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., Zanelli, C., 2016. Resistance to impact of porcelain stoneware tiles. *Ibid.*42, 5731-5736.

### *1.2. Automatización del proceso cerámico: industria 4.0*

---

presenta gran resistencia a los agentes químicos y productos de limpieza, y además, muy buena resistencia a la abrasión, con un elevado módulo de rotura, lo que facilita su uso en ambientes de intenso tráfico peatonal o en entornos industriales.

## 1.3 ECONOMÍA CIRCULAR

### 1.3.1 Ahorro en materias primas

La economía circular es un concepto económico que se interrelaciona con la sostenibilidad, y cuyo objetivo es que el valor de los productos, los materiales y los recursos (agua, energía...) se mantenga en la economía durante el mayor tiempo posible, y que se reduzca al mínimo la generación de residuos. Se trata de implementar una nueva economía, circular -no lineal-, basada en el principio de «cerrar el ciclo de vida» de los productos, los servicios, los residuos, los materiales, el agua y la energía (ver Figura 5)<sup>15,16,17,18</sup>.



**Figura 5.** Esquema de la economía circular

<sup>15</sup> Ghisellini, P., Cialani, C., Ulgiati, S., 2016. A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. *Journal of Cleaner Production* 114, 11-32.

<sup>16</sup> Geissdoerfer, M., Savaget, P., Bocken, N.M.P., Hultink, E.J., 2017. The Circular Economy – A new sustainability paradigm? *Ibid.* 143, 757-768.

<sup>17</sup> Winans, K., Kendall, A., Deng, H., 2017. The history and current applications of the circular economy concept. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 68, 825-833.

<sup>18</sup> Pomponi, F., Moncaster, A., 2017. Circular economy for the built environment: A research framework. *Journal of Cleaner Production* 143, 710-718.

El sistema lineal de nuestra economía (extracción, fabricación, utilización y eliminación) ha alcanzado sus límites. Se empieza a vislumbrar, en efecto, el agotamiento de una serie de recursos naturales y de los combustibles fósiles. Por lo tanto, la economía circular propone un nuevo modelo de sociedad que optimiza el uso de materiales, energía y residuos.

En 2014, el entonces Comisario Europeo de Medio Ambiente, Janez Potocnik, durante el 3º Fórum Internacional sobre Economía – Eficiencia de los recursos, señaló que «es necesario transformar Europa en una economía eficiente en los recursos, aunque solo la eficiencia no es suficiente. También hay que asegurarse de que una vez que hemos utilizado nuestros productos, nuestros alimentos y nuestros inmuebles, seleccionamos los materiales de estos y los usamos una y otra vez. Cada año, en Europa, se utilizan un promedio de 16 toneladas de materiales por persona para mover nuestra economía. Y además, alrededor de 6 toneladas por persona se convierten en residuos. Por otra parte, casi la mitad de los residuos generados terminan en vertederos. La parte integral del enfoque de la UE para la eficiencia de los recursos debe desmarcarse de la economía lineal (donde se extraen los materiales de la tierra para fabricar los productos, usarlos y luego eliminarlos), hacia una economía circular, donde los residuos y los subproductos, del final de vida de los productos usados, entran de nuevo en el ciclo de producción como materias primas secundarias. En definitiva, el uso de residuos como la principal fuente de materia prima fiable es esencial para la Unión Europea. Existe una fuerte motivación económica y empresarial a favor de la economía circular y la eficiencia de los recursos. De hecho, la Comisión Europea, como órgano

colegiado, ha adoptado la eficiencia de los recursos como un pilar central de su estrategia económica estructural *Europa 2020*<sup>19</sup>.

---

<sup>19</sup> Kobza, N., Schuster, A., 2016. Building a responsible Europe - the value of circular economy. IFAC-PapersOnLine 49-29, 111-116.

### **1.3.2 Reintroducción de residuos**

#### **1.3.2.1 Soportes cerámicos**

Actualmente, el reciclaje de los productos que se consumen, se ha convertido en una fuerte necesidad de cara a poder optimizar el consumo de los recursos naturales y, al mismo tiempo, el no contaminar con los desechos que se producen en dichos residuos. De los residuos urbanos cabe destacar el de vidrio que, si bien es verdad que una parte del mismo se reutiliza en la propia producción, hay una cantidad que, desafortunadamente, no se puede incorporar en la cadena de producción y su destino es el vertedero controlado. Por lo tanto, reciclar es una necesidad inexcusable para optimizar el consumo de los recursos naturales. No hay que olvidar que el vidrio tarda en degradarse más de 4000 años, pero tiene la gran ventaja que en el proceso de reciclado no pierde ninguna de sus propiedades y contribuye al ahorro de materias primas y de energía.

Por otra parte, la escasez de recursos energéticos no renovables y su alto coste han convertido en una necesidad la investigación y desarrollo para conseguir la disminución y optimización del consumo de energético. Además, en la actualidad, debido a la crisis económica tanto a nivel nacional como mundial, el sector cerámico se ha visto inmerso en la necesidad de disminuir los costes asociados a la fabricación de las baldosas cerámicas. De este modo, una posible acción para potenciar el ahorro energético podría ser la reducción del ciclo de producción, disminuyendo para ello la temperatura máxima de cocción y el tiempo de duración del ciclo de su proceso. El vidrio reciclado puede proceder de diversas fuentes, como puede ser vidrio plano, vidrio de botella, procedente



de lámparas, de pantallas de televisión, etc<sup>20,21</sup>. De cara a su introducción en el campo de la fabricación de baldosas cerámicas, se requiere que presente unas determinadas características: que sea abundante, que tenga una constancia y homogeneidad en su composición.

La mayor parte de los vidrios está constituida por óxidos formadores de red ( $\text{SiO}_2$ ) y óxidos modificadores de red ( $\text{CaO}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$ ). En el estado vítreo, encontramos un desorden estructural, presentando así una estructura amorfa. Esta naturaleza amorfa del vidrio y así como también por su composición, le configura un carácter fundente del mismo. Por estas características se puede incorporar el vidrio procedente del reciclado tanto en composición de pastas cerámicas (actuando como fundente, igual que los feldespatos) como también en la composición de engobes y esmaltes cerámicos como sustituyente de las fritas<sup>22,23</sup>.

Desde el punto de vista medioambiental, la incorporación de material reciclado en el proceso cerámico favorece su conservación, ya que ayuda a disminuir la utilización de recursos naturales. Además, en la industria cerámica española, durante el proceso productivo genera lodos procedentes de las balsas de decantación, aguas sucias procedentes de lavados, tiestos crudos y también

---

<sup>20</sup> Raimondo, M., Zanelli, C., Matteucci, F., Guarini, G., Dondi, M., Labrincha, J.A., 2007. Effect of waste glass (TV/PC cathodic tube and screen) on technological properties and sintering behaviour of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International* 33, 615-623.

<sup>21</sup> Andreola, F., Barbieri, L., Karamanova, E., Lancellotti, I., Pelino, M., 2008. Recycling of CRT panel glass as fluxing agent in the porcelain stoneware tile production. *Ibid.* 34, 1289-1295.

<sup>22</sup> Rambaldi, E., Carty, W.M., Tucci, A., Esposito, L., 2007. Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body. *Ibid.* 33, 727-733.

<sup>23</sup> Luz, A.P., Ribeiro, S., *ibid.* Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures. 761-765.

tiestos cocidos (chamotas) procedentes de roturas de las piezas. La mayoría de dichos materiales, actualmente, se clasifican y se reciclan. Así, los lodos y las aguas sucias se incorporan en los procesos de atomizado de la pasta cerámica, actuando como agentes fundentes, principalmente. Los tiestos procedentes de las roturas de los materiales crudos también son introducidos en el proceso de molienda de la preparación del atomizado. Sin embargo, los tiestos procedentes de la fabricación del gres porcelánico (chamotas), no se incorporan, debido a la extremada dureza que presentan dichos materiales para su molienda y por ello, son dirigidos a vertederos.

Con todo ello, podemos conseguir la reducción y optimización del consumo energético y mejorar y optimizar la gestión y el uso sostenibles de los recursos naturales y los residuos, mejorando, además, la prevención, recuperación y reciclado de residuos.

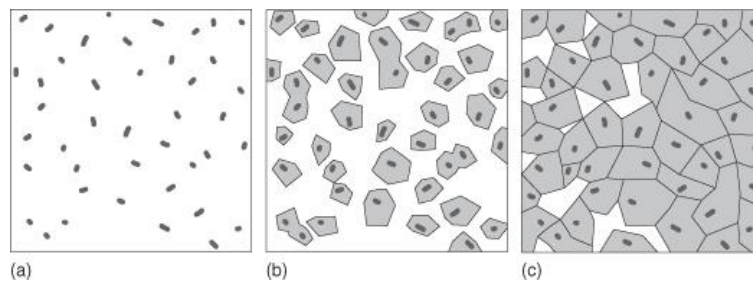
#### **1.3.2.2 Vitrocerámicos**

El proceso vitrocerámico se basa en la tendencia que presentan los materiales vítreos, definidos como sustancias subenfriadas con rapidez, cuyo contenido energético es mayor que el equilibrio termodinámico. En consecuencia, con tratamientos térmicos favorables que potencien la cinética del proceso denominado desvitricación, los vidrios pueden evolucionar termodinámicamente y formar especies cristalinas estables a partir de la fase vítrea precursora, lo que dará lugar a un material vitrocerámico <sup>24</sup>. Este fenómeno fue descrito por el químico y físico ruso Gustav Tammann en 1926,

---

<sup>24</sup> Escribano, P., Carda, J., Cordoncillo, E., Esmaltes y pigmentos cerámicos, 2001.

quien realizó importantes contribuciones en los campos de las disoluciones sólidas, los equilibrios heterogéneos, la cristalización y la metalurgia. Sus investigaciones en el campo de la vitrocerámica demostraron que el proceso de desvitrificación se divide en dos etapas principales, a saber, la nucleación o formación de gérmenes cristalinos y la cristalización o crecimiento cristalino que equivale al desarrollo del número y tamaño de los cristalitas en el interior del vidrio precursor<sup>25</sup>. De este modo, la base de una cristalización interna controlada subyace en una nucleación eficiente, que permita el desarrollo de granos finos orientados al azar, generalmente exentos de huecos, microfracturas u otra clase de porosidad (Figura 6)<sup>26</sup>. Además, G. Tammann también advirtió que la dependencia de los factores cinéticos con la temperatura presenta un máximo: a mayor velocidad de enfriamiento del fundido, menor es la probabilidad de que se forme una fase cristalina durante el enfriamiento y mayor la posibilidad de que se forme vidrio, fase amorfa<sup>27</sup>.



**Figura 6.** Transformación de vidrio a vitrocerámico: (a) Formación de núcleos, (b) crecimiento del cristal alrededor del núcleo y (c) microestructura vitrocerámica.

<sup>25</sup> Rincon, J.M., Fonaments i aplicacions dels materials, 1994.

<sup>26</sup> Holland, W., Beall, G.H., Glass Ceramic Technology, in: I. John Wiley & Sons (Ed.), 2012.

<sup>27</sup> Strand, Z., Glass-ceramic materials: liquid phase separation, nucleation and crystallization in glazes, 1986.

Existen varios métodos o procesados para obtener materiales vitrocerámicos a nivel industrial, como se indica en la Tabla 1. A continuación, se detalla el procedimiento convencional más empleado.

**Tabla 1.** Rutas de procesado para la fabricación de material vitrocerámico.

PROCESADOS	DESCRIPCIÓN
Convencional	Desvitrificación del vidrio mediante nucleación y crecimiento cristalino
Convencional modificado	Desvitrificación mediante cristalización
Petrúrgico	Nucleación y crecimiento cristalino durante el enfriamiento controlado del fundido
Conformado en frío	Nucleación y crecimiento durante la síntesis del polvo vítreo (previamente conformado en frío) a elevada temperatura

El proceso de vitrificación es capaz de aumentar significativamente la uniformidad química de mezclas muy heterogéneas que contengan incluso metales pesados tóxicos y peligrosos, alcanzando estabilidad composicional del sistema suficiente y modular así las propiedades finales para garantizar la reutilización del residuo como materia prima.

De este modo, el proceso vitrocerámico puede ser un método para aislar, inertizar e incluso reciclar residuos minerales (escombreras y estériles de minas, desmontes de obras públicas, etc...) e industriales (lodos, fangos, escorias, cenizas, etc...). Así, a partir de residuos inorgánicos de diferente naturaleza, así como de mezclas de los mismos con otras materias primas preferiblemente

recicladas, se están obteniendo materiales sintéticos de altas prestaciones mecánicas con amplias aplicaciones en la construcción y obras públicas<sup>28</sup>.

El interés de estos productos reside en la formulación de materiales con una elevada cantidad de materiales procedentes de residuos industriales. El conformado del material vitrocerámico se puede llevar a cabo usando gran variedad de procesos económicos, y aunque no se puede evitar el consumo energético por la necesidad de sinterizar a altas temperaturas, el ahorro económico se puede conseguir simplificando el proceso de tratamiento térmico y usando residuos industriales como materia prima.

---

<sup>28</sup> Romero, M., Rincon, J.M., 2000. El proceso de vitrificación/cristalización controlada aplicado al reciclado de residuos industriales inorgánicos. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 39, 155-163.

### 1.3.3 Valorización y nuevas funcionalidades de las baldosas cerámicas

La cerámica tradicional está más relacionada con la construcción, la fabricación de baldosas cerámicas. La cerámica avanzada sin embargo está relacionada sobre todo con las telecomunicaciones, la óptica y la energía. Es como si de dos “especies” diferentes se tratara, unidos sólo porque en ambas es clave el fenómeno de la sinterización. En este punto, conviene tener clara la diferencia entre por un lado abordar problemas de materia condensada ligados a las cuestiones de la ciencia clásica y por otro lado perseguir aplicaciones donde el problema fundamental es conseguir una función práctica y optimizar el procesamiento para manipular un efecto o una propiedad.

Hoy día vivimos en la sociedad de la información, pero con la herencia de hábitos de consumo de la sociedad industrial, un modelo que podría estar llegando a su fin, ya que hay claros indicios de una próxima transición forzada hacia una sociedad de la sostenibilidad. La tendencia actual en la innovación se dirige hacia el ahorro energético, la sostenibilidad, la miniaturización, el incremento de la vida media de los materiales y la multifuncionalidad de sus propiedades.

Hay que considerar la eficiencia energética de los edificios, y así está emergiendo la idea del autoabastecimiento energético, considerando la energía como una responsabilidad más en el mantenimiento y funcionamiento del hogar propio, que se ha denominado como “zero-energy building”<sup>29,30</sup>.

---

<sup>29</sup> Attia, S., 2016. Towards regenerative and positive impact architecture: A comparison of two net zero energy buildings. *Sustainable Cities and Society* 26, 393-406.

Esto hace abrir una reflexión hacia la necesidad urgente de desarrollar productos de mayor valor añadido, productos cerámicos con nuevas funcionalidades que permitan abrir nuevos mercados y no estar sujetos a la competencia externa a través de productos de más bajo valor añadido, como son las baldosas cerámicas. Se trata pues, de uno de los casos donde el trinomio I+D+i, tiene mayor justificación y urgencia de aplicación.

---

<sup>30</sup> Chenari, B., Dias Carrilho, J., Gameiro da Silva, M., 2016. Towards sustainable, energy-efficient and healthy ventilation strategies in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 59, 1426-1447.

## 1.4 ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA

### 1.4.1 Aspectos generales

La energía solar fotovoltaica es una de las mejores opciones a elegir puesto que es una energía limpia. Además, este tipo de energía puede abarcar la demanda de la población mundial puesto que el 1% de la luz solar que llega a nuestro planeta en un año, equivale a todos los recursos no renovables que hay en la Tierra. La energía total que llega a nuestro planeta en un año es 1018 kWh<sup>31</sup> y es aproximadamente 8000 veces mayor del consumo de energía mundial anual<sup>32</sup>. Actualmente la generación de energía fotovoltaica cumple con menos del 0,1% de la demanda de electricidad mundial a pesar de su elevado potencial, esto es así debido a la gran diferencia entre el coste o inversión inicial de dispositivos fotovoltaicos y el coste de las tecnologías convencionales basadas en combustibles fósiles. La utilización de la energía solar a escala de Teravatios es viable, pues se trata de una solución con conciencia medioambientalmente enfocada al crecimiento global de la demanda de energía. Su implantación supone una disminución significativa en emisión de CO<sub>2</sub> y contaminación atmosférica.

El efecto fotovoltaico fue descubierto en 1839 por Becquerel<sup>33</sup>, mientras estudiaba el efecto de la luz sobre celdas electrolíticas. Durante muchos años el efecto fotovoltaico no tuvo aplicación comercial, hasta que en 1954 los laboratorios Bell descubrieron, de manera accidental, que los semiconductores

---

<sup>31</sup> Kodigala, S.R., Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> based thin film solar cells, 2010, Elsevier, 2010.

<sup>32</sup> Dudley, B., BP Statistical Review of World Energy June 2014, in, BP, bp.com/statisticalreview, 2014.

<sup>33</sup> Henry, C.H., 1980. Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. Journal of Applied Physics 51, 4494.

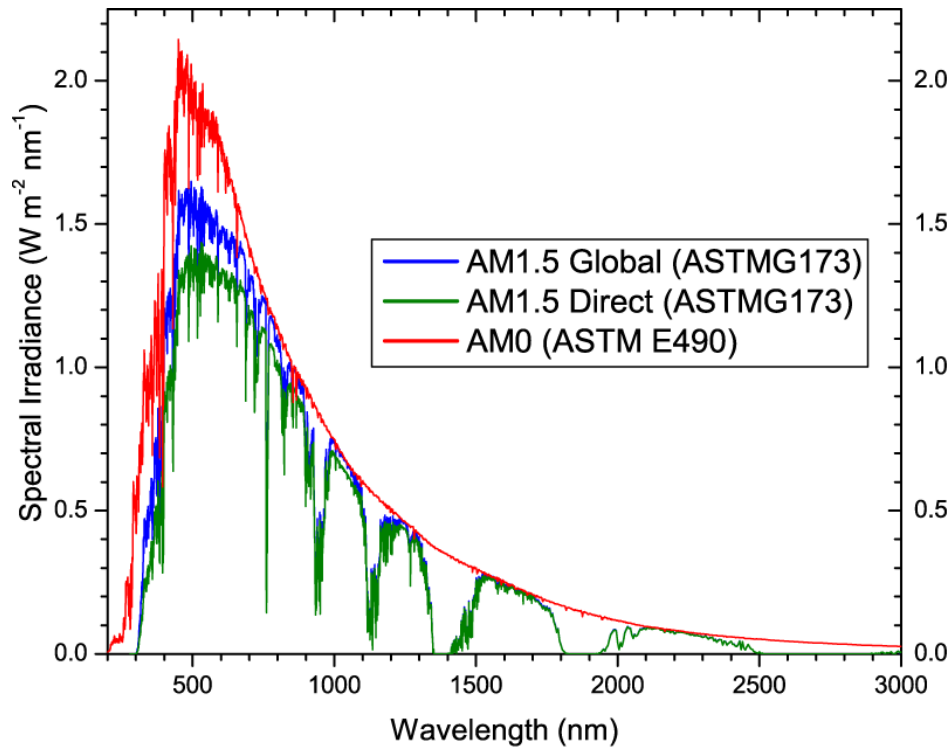


de silicio dopados con ciertas impurezas eran muy sensibles a la luz; comienza de esta manera la era moderna de la tecnología solar fotovoltaica.<sup>34</sup> Hoy en día, existen diferentes tecnologías para producir módulos fotovoltaicos, pero casi todas tienen un problema en común, el alto precio.

En el diseño de las células solares se busca obtener el máximo aprovechamiento de la radiación que llega del sol. Por ello, es importante obtener un absorbente con un “band gap” adecuado que se ajuste lo máximo posible al espectro solar. Además, se ha de tener en cuenta que la radiación solar se ve atenuada cuando pasa a través de la atmósfera debido a la presencia de las moléculas presentes en el aire (ozono, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ...) y de partículas en suspensión. Así, la atenuación de la radiación solar depende de la longitud del que el sol tiene que recorrer a través de la atmósfera hasta llegar a la tierra y se expresa en términos de la masa del aire (AM). Las eficiencias de las células solares son sensibles a la luz incidente. Para facilitar la medida de las eficiencias solares se ha introducido un espectro de irradiancia estándar en la superficie de la tierra, llamados AM1.5 G (incluye la radiación directa y difusa) o AM1.5D (incluye la radiación directa únicamente). Además, se ha definido como AM0 al espectro de irradiancia fuera de la atmósfera terrestre (Figura 7). Este espectro se suele utilizar para predecir el comportamiento de las células solares en el espacio.

---

<sup>34</sup> Osvaldo M. Micheloud, R.A.V., Smart Grids: Fundamentos, Tecnologías y Aplicaciones, 2012.



**Figura 7.** Espectro de irradiación solar<sup>35</sup>

En la Figura 8 se muestran diferentes tecnologías fotovoltaicas existentes en el mercado y su evolución desde el año 1975 hasta la actualidad (fuente *National Renewable Energy Laboratory* (NREL)).

---

<sup>35</sup> <http://pveducation.org>, in.

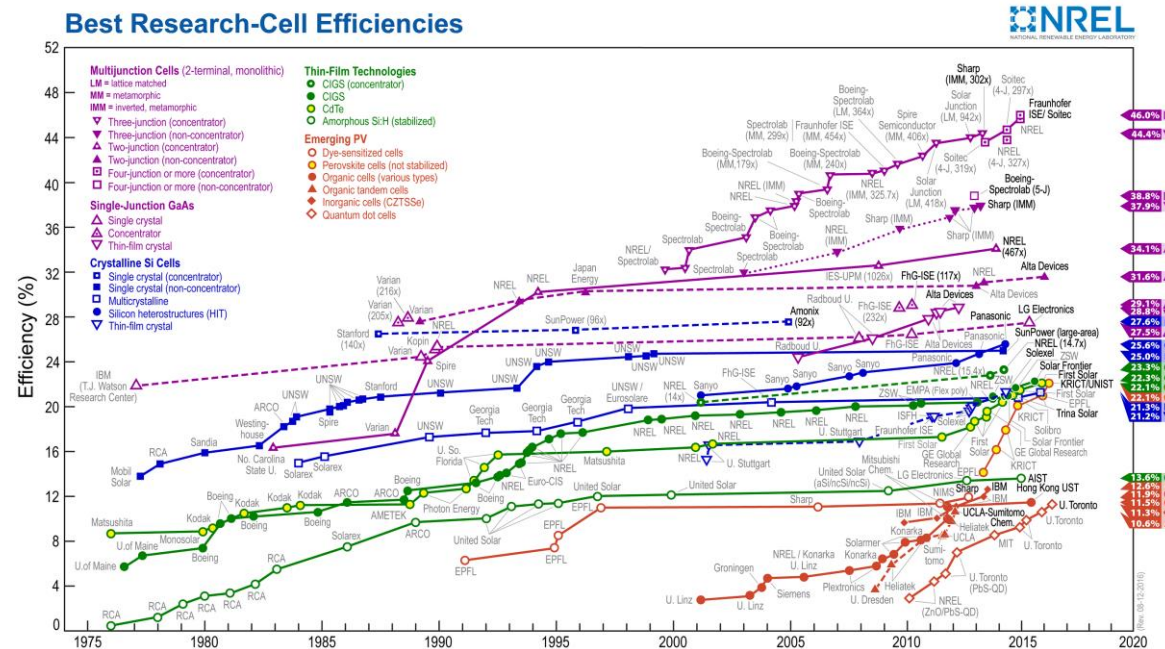


Figura 8. Gráfica de las máximas eficiencias de los diferentes tipos de energías solares fotovoltaicas<sup>36</sup>

<sup>36</sup> (NREL), N.R.E.L., in, 2015.

Observando la evolución de las eficiencias de las células solares, se muestra cómo las que presentan unos mejores valores son las células de la tecnología de multiunión. En este caso, este tipo de células están presentando valores de eficiencia por encima del 30% y en algunos casos próximos al 50%. Muy cerca de estos valores, se encuentra también la tecnología de las células de GaAs con eficiencias alrededor del 28%. El principal inconveniente de estas tecnologías es su elevado coste.

Por debajo de estas tecnologías, se encuentra la del silicio cristalino. En este caso, se han obtenido eficiencias alrededor del 25%. El mercado fotovoltaico actual está dominado por esta tecnología. Esta técnica ha sido ampliamente desarrollada a lo largo de los años y presenta una línea de producción muy optimizada. Presentan como ventaja la abundancia de su elemento principal, el silicio. Una desventaja que conllevan es el elevado tiempo y precio de producción. Una alternativa a la tecnología del Si, son las tecnologías basadas en capa fina. Dentro de este grupo se presentan la tecnología de CIGS, CdTe y Si amorfo. En particular destacan las células de CIGS, las cuales presentan valores de eficiencia del 21,7% y muy próximos a los del Si cristalino.

Por último, se encuentra el grupo de las tecnologías emergentes. En este caso, destacan las células basadas en perovskitas (con eficiencias en torno al 20%), las células orgánicas con eficiencias alrededor del 11% y las células inorgánicas tipo  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTS). En estas últimas se han obtenido eficiencias superiores al 12%.

### 1.4.2 Segunda generación de células solares (“Thin films”)

En la actualidad, el desarrollo de tecnologías fotovoltaicas se centra en el incremento de la eficiencia de las celdas, mejora de la durabilidad y reducción de costes para alcanzar la paridad de transformación eléctrica.<sup>37</sup> Así, surge la tecnología denominada “thin films”. Estos módulos se fabrican a partir de capas muy delgadas de materiales fotosensibles sobre soportes de bajo coste como el vidrio<sup>38</sup>, acero inoxidable<sup>39</sup> o plástico<sup>40</sup>. Con esta tecnología se consigue una mayor automatización una vez que se alcanza un nivel de producción suficientemente grande, permitiendo simultáneamente un enfoque más integrado en la construcción de módulos. Como consecuencia se reduce de manera importante la mano de obra empleada respecto del proceso de fabricación de los módulos cristalinos, en el que las células individuales deben ser interconectadas. El éxito en la implantación de esta tecnología proporcionaría una oportunidad para bajar considerablemente los costes de producción, así como para aumentar el rendimiento en su fabricación debido a la menor cantidad de material que se requiere para su fabricación (capas de tamaño inferior a 2  $\mu\text{m}$ )<sup>41,42</sup>.

---

<sup>37</sup> Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E.D., 2015. Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 23, 1-9.

<sup>38</sup> Khatri, I., Fukai, H., Yamaguchi, H., Sugiyama, M., Nakada, T., 2016. Effect of potassium fluoride post-deposition treatment on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films and solar cells fabricated onto sodalime glass substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 155, 280-287.

<sup>39</sup> Li, L., Zhang, X., Huang, Y., Yuan, W., Tang, Y., 2017. Investigation on the performance of Mo<sub>2</sub>N thin film as barrier layer against Fe in the flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on stainless steel substrates. *Journal of Alloys and Compounds* 698, 194-199.

<sup>40</sup> Lin, Q., Lu, L., Tavakoli, M.M., Zhang, C., Lui, G.C., Chen, Z., Chen, X., Tang, L., Zhang, D., Lin, Y., Chang, P., Li, D., Fan, Z., 2016. High performance thin film solar cells on plastic substrates with nanostructure-enhanced flexibility. *Nano Energy* 22, 539-547.

<sup>41</sup> El Chaar, L., Lamont, L.A., El Zein, N., 2011. Review of photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 2165-2175.

Además, los sistemas fotovoltaicos basados en calcogenuros tipo Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) son considerados como una de las tecnologías solares más prometedoras para la generación de energía. Esta tecnología, como ya se ha mencionado anteriormente, ha demostrado altas eficiencias (alrededor del 20%)<sup>43,44</sup>, próximas a las de silicio cristalino. Por otra parte, las ventajas inherentes del procesamiento de películas delgadas, en contraste con los materiales cristalinos en masa (bulk) permiten una rápida transferencia del proceso de deposición a grandes áreas. Las tecnologías de películas delgadas plantean la posibilidad de sustituir el procesamiento y soldadura de las células individuales y el procedimiento de las obleas de silicio por un simple trazado. Esto puede proporcionar una interconexión monolítica y simple de las células individuales, resultando así un voltaje alto de salida del módulo y una reducida pérdida de resistencia en serie. El desarrollo de esta tecnología es compatible con un escalado industrial sostenible a escalas de producción en masa y utilizando nuevos sustratos compatibles con aplicaciones arquitectónicas (BIPV).<sup>45,46,47</sup>

---

<sup>42</sup> Petter Jelle, B., Breivik, C., Drolsum Røkenes, H., 2012. Building integrated photovoltaic products: A state-of-the-art review and future research opportunities. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 100, 69-96.

<sup>43</sup> Green, Emery, Hishikawa, Warta, Dunlop, Solar cell efficiency tables (Version 45).

<sup>44</sup> van Deelen, J., Frijters, C., 2017. CIGS cells with metallized front contact: Longer cells and higher efficiency. *Solar Energy* 143, 93-99.

<sup>45</sup> Ferrara, C., Wilson, H.R., Sprenger, W., Building-integrated photovoltaics (BIPV), in: Elsevier (Ed.) *The Performance of Photovoltaic (PV) Systems*, Fraunhofer Institute for solar energy systems. Freiburg, Germany, 2017.

<sup>46</sup> Lee, T.D., Ebong, A.U., 2016. A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.

<sup>47</sup> Shukla, A.K., Sudhakar, K., Baredar, P., 2016. A comprehensive review on design of building integrated photovoltaic system. *Energy and Buildings* 128, 99-110.

---

A continuación, se detallan los 3 tipos de células que se engloban dentro del grupo de tecnologías fotovoltaicas de segunda generación (según el NREL):

- i. Silicio amorfo (a-Si):* es una de las primeras tecnologías desarrolladas. Se diferencia con la tecnología de silicio cristalino en que los átomos de silicio, en este caso, se encuentran sin ningún ordenamiento en la estructura.<sup>48</sup> Este desorden estructural hace que posea unas propiedades eléctricas diferentes, presentando un mayor valor de “*band gap*” (1,7 eV) que su homólogo cristalino (1,1 eV). Este mayor band gap permite que los dispositivos de a-Si absorban mejor en la zona del visible que en la zona del infrarrojo del espectro electromagnético.
- ii. Calcopirita (CIGS):* El sistema fotovoltaico de calcopirita  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  ha sido considerado como una de las tecnologías más prometedoras de células solares para la generación de energía debido a su estabilidad físico-química y sus elevadas eficiencias.<sup>49</sup> Asimismo, su procesamiento basado en películas delgadas, permite una rápida transferencia del proceso de deposición a grandes áreas, permitiendo su incorporación fácil a escala industrial a costes de fabricación menores.
- iii. Telururo de Cadmio (CdTe):* utiliza una tecnología avanzada que posee ciertas ventajas económicas, tecnológicas y ambientales que lo

---

<sup>48</sup> Terakawa, A., 2013. Review of thin-film silicon deposition techniques for high-efficiency solar cells developed at Panasonic/Sanyo. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 119, 204-208.

<sup>49</sup> Theelen, M., Daume, F., 2016. Stability of  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  solar cells: A literature review. *Solar Energy* 133, 586-627.

hacen atractivo para su producción a nivel industrial.<sup>50</sup> El CdTe se utiliza en diversas plantas solares, así como en los telescopios espaciales y aplicaciones de imágenes médicas. El proceso de fabricación está totalmente automatizado lo que permite un gran volumen de producción. Además, tiene una gran ventaja sobre los módulos de silicio convencionales, ya que posee un mayor rendimiento incluso en condiciones de alta temperatura, debido a su bajo coeficiente de temperatura y al óptimo valor de “*band gap*”.

---

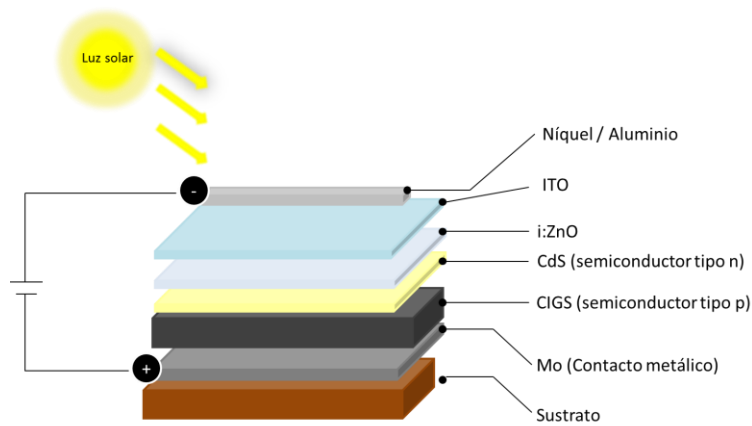
<sup>50</sup> Candelise, C., Winkler, M., Gross, R., 2012. Implications for CdTe and CIGS technologies production costs of indium and tellurium scarcity. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 20, 816-831.



## 1.5 CÉLULAS SOLARES DE CIGS

### 1.5.1 Estructura de las células solares de CIGS

Si bien en la bibliografía aparece relatada una gran variedad de procesos y materiales utilizados para la fabricación de dispositivos de calcogenuros, las principales características de estas células solares son similares, siguiendo el esquema presentado en la Figura 9.



**Figura 9.** Representación esquemática de una célula solar de CIGS.

### 1.5.2 Sustrato

El vidrio de naturaleza sódico-cálcico es probablemente el sustrato más estudiado y empleado para aplicaciones en células solares, debido a las siguientes características:

- Bajo coste: especialmente si se prevé la producción a gran escala.
- Inercia química: El sustrato no debe dañarse cuando es expuesto a los diferentes entornos agresivos del proceso, en particular, en atmósferas de selenio/azufre a altas temperaturas, durante la formación de la capa absorbente y en el baño químico utilizado para el depósito de la capa *buffer* (ej. *CdS*). Además, no debería liberar impurezas que puedan deteriorar las propiedades electrónicas de la célula. Aunque, la presencia de ciertos elementos, como son los alcalinos, resultan beneficiosos para el dispositivo solar. Se ha demostrado que la adición de elementos alcalinos (Na y K) afecta directamente a la cristalinidad, la morfología y las propiedades eléctricas del dispositivo<sup>51,52,53,54</sup>. Hasta ahora, se ha descrito la difusión del Na desde el sustrato de vidrio hacia la capa absorbente, añadido en forma de NaF antes del tratamiento

---

<sup>51</sup> Salomé, P.M.P., Rodríguez-Alvarez, H., Sadewasser, S., 2015. Incorporation of alkali metals in chalcogenide solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 143, 9-20.

<sup>52</sup> Theelen, Daume, Stability of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells: A literature review.

<sup>53</sup> Rudmann, D., Brémaud, D., da Cunha, A.F., Bilger, G., Strohm, A., Kaelin, M., Zogg, H., Tiwari, A.N., 2005. Sodium incorporation strategies for CIGS growth at different temperatures. *Thin Solid Films* 480-481, 55-60.

<sup>54</sup> Eid, J., Usman, A., Gereige, I., Duren, J.V., Lyssenko, V., Leo, K., Mohammed, O.F., 2015. Ultrafast pump-probe reflectance spectroscopy: Why sodium makes Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells better. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 140, 33-37.

---

térmico o después del tratamiento térmico (PDT).<sup>55,56,57,58</sup> Con respecto al K, aunque también se ha estudiado su incorporación a este tipo de células solares<sup>59,60</sup>, no hay tantos trabajos en este sentido.

- Adecuado coeficiente de expansión térmica (CTE): Este debe ser lo más próximo posible al de la capa absorbente ( $8-11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) para evitar la generación de grietas o una baja adhesión debido a las tensiones. El Ti y el acero poseen CTE similares ( $8,6$  y  $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente). El aluminio y muchos polímeros ( $\sim 23 \cdot 10^{-6} / \text{K}^{-1}$ ) poseen CTE demasiado alto, lo que puede provocar la exfoliación de la capa depositada. En la Tabla 2 se muestran los CTE de los sustratos utilizados en este tipo de tecnologías y los CTE de las diferentes capas que forman estos dispositivos solares.

<sup>55</sup> He, X., Liu, J., Ye, Q., Luo, K., Jiang, Y., Liao, C., Ouyang, L., Zhuang, D., Mei, J., Lau, W., 2016. The role of Na incorporation in the low-temperature processed CIGS thin film solar cells using post deposition treatment. *Journal of Alloys and Compounds* 658, 12-18.

<sup>56</sup> Hsu, C.-H., Su, Y.-S., Wei, S.-Y., Chen, C.-H., Ho, W.-H., Chang, C., Wu, Y.-H., Lin, C.-J., Lai, C.-H., 2015. Na-induced efficiency boost for Se-deficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 23, 1621-1629.

<sup>57</sup> Moriwaki, K., Nomoto, M., Ishizuka, S., Mukai, A., Sato, K., Kobayashi, H., Niki, S., 2015. Effects of alkali-metal block layer to enhance Na diffusion into Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber on flexible solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 133, 21-25.

<sup>58</sup> Wuerz, R., Eicke, A., Kessler, F., Rogin, P., Yazdani-Assl, O., 2011. Alternative sodium sources for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells on flexible substrates. *Thin Solid Films* 519, 7268-7271.

<sup>59</sup> Reinhard, P., Buecheler, S., Tiwari, A.N., 2013. Technological status of Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>-based photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 119, 287-290.

<sup>60</sup> Laemmle, A., Wuerz, R., Powalla, M., 2015. Investigation of the effect of potassium on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> layers and solar cells. *Thin Solid Films* 582, 27-30.

**Tabla 2.** Propiedades de los materiales que componen el dispositivo fotovoltaico<sup>61</sup>.

	Material	CTE <sup>1</sup> (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	T * max. (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Sustratos	Vidrio	9	600	2.5
	Acero	11-16	> 600	7.8
	Titanio	8.6	> 600	4.5
	Aluminio	23.1	600	2.7
	Polimida	12-24	< 500	1.5
Resto de capas	Molibdeno	4.8	> 600	10.2
	CIGS	8-11	-	-
	CdS	4.5	-	4.8
	ZnO	4.75 / 2.9	-	5.6

- Baja rugosidad y porosidad: La rugosidad del sustrato, especialmente a escala micrométrica, puede dar lugar a interrupciones (cortes) entre los contactos inferiores (ej. Mo) y superiores (ej. ITO). Al mismo tiempo, los trazados de aislamiento, necesarios para la interconexión de los módulos, no se pueden realizar con éxito en sustratos rugosos.

---

<sup>61</sup> Kessler, F., Rudmann, D., 2004. Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules. Solar Energy 77, 685-695.

### 1.5.3 Contacto inferior

Para el diseño de las fotocélulas es necesario depositar sobre el soporte elegido un contacto inferior (back contact) conductor que permita la máxima extracción de carga (máximo rendimiento). Por lo general, el contacto inferior se basa en metales. Los principales requisitos para un buen contacto para las células solares CIGS son:

- Inercia química
- Superficie lisa
- Buenas propiedades eléctricas (baja resistencia laminar)
- Buena estabilidad térmica
- Deben actuar como barrera de difusión.

Se han estudiado un gran número de metales (Cu, Ni, Al, Mo, Pt, Ag, Au, W, Cr, Ta, Nb, V, Ti y Mn)<sup>62,63</sup> que sean capaces de actuar como contacto metálico en este tipo de células. De todos los contactos metálicos estudiados, el más usado es el Mo debido a su gran estabilidad química frente al ataque de los calcogenuros durante el tratamiento térmico, además de presentar unas buenas propiedades eléctricas<sup>64</sup>.

---

<sup>62</sup> Orgassa, K., Schock, H.W., Werner, J.H., 2003. Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Thin Solid Films* 431-432, 387-391.

<sup>63</sup> Blösch, P., Nishiwaki, S., Jaeger, T., Kranz, L., Pianezzi, F., Chirilă, A., Reinhard, P., Buecheler, S., Tiwari, A.N., 2013. Alternative back contact designs for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on polyimide foils. *Ibid.* 535, 220-223.

<sup>64</sup> Assmann, L., Bernède, J.C., Drici, A., Amory, C., Halgand, E., Morsli, M., 2005. Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties. *Applied Surface Science* 246, 159-166.

---

#### 1.5.4 Capa absorbente (semiconductor de tipo p)

Esta capa es el corazón del dispositivo fotovoltaico. Se puede obtener a través de métodos físicos (alto vacío) y químicos (no vacío) como se va a mencionar posteriormente. Los materiales que la componen deben tener band gap directo y en el caso del CIGS, puede variar en función de las relaciones entre In/Ga y Se/S introducidas en la estructura. Las eficiencias máximas alcanzadas en los últimos años han estado relacionadas con la disolución sólida  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$ <sup>65,66</sup>. Uno de los principales retos de este material es poder llegar a competir con la tecnología de silicio a nivel comercial. Para ello, la disminución de los costes de producción y el aumento de la eficiencia a gran escala (módulos) son los puntos críticos en su desarrollo. En grandes áreas se han obtenido eficiencias del 16%, las cuales están muy cercanas a los paneles convencionales de Si cristalino. Uno de los aspectos a tener muy en cuenta a la hora de competir con el Si es la estabilidad de esta tecnología. Se han realizado diversos estudios en este sentido, en donde se evalúa el comportamiento y la degradación de estos módulos en condiciones ambientales<sup>67,68</sup>.

---

<sup>65</sup> Jackson, P., Wuerz, R., Hariskos, D., Lotter, E., Witte, W., Powalla, M., 2016. Effects of heavy alkali elements in  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells with efficiencies up to 22.6%. *physica status solidi (RRL)* - Rapid Research Letters 10, 583-586.

<sup>66</sup> Friedlmeier, T.M., Jackson, P., Bauer, A., Hariskos, D., Kiowski, O., Wuerz, R., Powalla, M., 2015. Improved Photocurrent in  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  Solar Cells: From 20.8% to 21.7% Efficiency with CdS Buffer and 21.0% Cd-Free. *IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS* 5, 1487-1491.

<sup>67</sup> Delgado-Sanchez, J.-M., Sanchez-Cortezon, E., Lopez-Lopez, C., Aninat, R., Alba, M.D., 2017. Failure mode and effect analysis of a large scale thin-film CIGS photovoltaic module. *Engineering Failure Analysis* 76, 55-60.

<sup>68</sup> Bermudez, V., 2017. Economical and operational issues for CIGS in the future PV panorama. *Solar Energy* 146, 85-93.

---

### 1.5.5 Capa *buffer* (semiconductor de tipo n)

La capa buffer es un semiconductor de tipo n. En los dispositivos basados en CIGS se suele emplear el compuesto sulfuro de cadmio (CdS) como buffer. Con el fin de evitar su toxicidad se han estudiado alternativas como, sulfuros binarios, óxidos y oxisulfuros, ejemplos como ZnS, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Zn (S,O,OH) o Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sup>69</sup>. En algunos casos, se ha llegado a alcanzar eficiencias superiores a los dispositivos con CdS, como es el caso de los módulos industriales, en donde las eficiencias alcanzadas con capas buffer libres de CdS presentan valores de eficiencia récord de 17,5±0,5 % frente a 15,7±0,5 % que se obtienen con dispositivos que contienen CdS.<sup>70</sup>

La función principal de la capa buffer en estos dispositivos solares, es la formación de una heterounión de semiconductores (heterounión p-n) con el absorbente (calcopirita) que genere las mínimas pérdidas por absorción y que sea capaz de conducir las cargas fotogeneradas hacia el exterior del circuito con la menor recombinación hueco-electrón. Para que las pérdidas por absorción sean mínimas, el semiconductor debe presentar un band gap ancho que no presente absorción en la mayor parte del espectro visible (CdS 2,4 eV). Por otro lado, para reducir las pérdidas por recombinación y mantener una baja resistencia en serie, el espesor de la capa tiene que ser pequeño (entre 10-60

---

<sup>69</sup> Naghavi, N., Abou-Ras, D., Allsop, N., Barreau, N., Bücheler, S., Ennaoui, A., Fischer, C.H., Guillen, C., Hariskos, D., Herrero, J., Klenk, R., Kushiya, K., Lincot, D., Menner, R., Nakada, T., Platzer-Björkman, C., Spiering, S., Tiwari, A.N., Törndahl, T., 2010. Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> based thin film photovoltaics: present status and current developments. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 18, 411-433.

<sup>70</sup> Sugimoto, H., 2014. High efficiency and large volume production of CIS-based modules. *IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference* 2767-2770.

nm). Además, la densidad de dopado en la capa buffer tiene que exceder suficientemente a las del absorbente para confinar la región de carga espacial del absorbente.

La técnica más desarrollada para la deposición de este tipo de capas es CBD (Deposición por Baño químico o *Chemical Bath Deposition*). Sus bajos costes y rapidez en la preparación la hacen idónea y deseable desde punto de vista industrial. No obstante, se han utilizado y otras técnicas de deposición como ALD (deposición de capa atómica o *Atomic Layer Deposition*), MOCVD (deposición química en fase vapor de precursores organometálicos o *MetatealOrganic Chemical Vapor Deposition*), ILGAR (*Ion Layer Gas Reaction*), Sputtering, Evaporación Térmica y USP (*Ultrasonic Spray* Pirolisis), cuyos resultados no han superado la CBD<sup>71</sup>.

Las capas buffer también mejoran la durabilidad de las células. El absorbente es normalmente sensible y necesita protección durante el impacto iónico, que se produce en el proceso de sputtering realizado en la deposición de las capas posteriores.

---

<sup>71</sup> Naghavi, Abou-Ras, Allsop, Barreau, Bücheler, Ennaoui, Fischer, Guillen, Hariskos, Herrero, Klenk, Kushiya, Lincot, Menner, Nakada, Platzer-Björkman, Spiering, Tiwari, Törndahl, Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> based thin film photovoltaics: present status and current developments.



### **1.5.6 Contacto transparente frontal**

El contacto superior es conocido por el nombre de “capa ventana” o “contacto frontal”. Este debe presentar la suficiente conductividad eléctrica y proporcionar un buen contacto óhmico con la capa buffer para recolectar el mayor número de cargas producidas por el dispositivo, reduciendo así las pérdidas de eficiencia. Desde el punto de vista óptico, debe ser transparente, para permitir la iluminación máxima de la capa absorbente. En la gran mayoría de dispositivos, se introduce previamente al contacto frontal entre este y la capa buffer una fina capa óxido de zinc intrínseco (i-ZnO), aunque su funcionamiento no es claramente comprendido. Se ha observado una mejora del  $V_{OC}$  en los dispositivos que introducen esta capa, además que genera protección al CdS con respecto al tratamiento de sputtering aplicado posteriormente<sup>72</sup>.

Los materiales más adecuados para actuar como contacto frontal son los óxidos conductores transparentes (TCOs), debido a que presentan elevada estabilidad a largo plazo en condiciones de iluminación, incluso cuando son sometidos a una radiación de baja longitud de onda. Dentro de este grupo, se incluyen óxidos de los grupos III (Sn, Al, Ga, In) y VIII (Cd, Zn, Cu) los cuales presentan un band gap muy alto (generalmente por encima de 3 eV), que garantiza la alta transmisión óptica en la región de operación de la fotocélula.

---

<sup>72</sup> Jahagirdar, A.H., Kadam, A.A., Dhere, N.G., 2006. Role of i-ZnO in optimizing open circuit voltage of CIGS2 and CIGS thin film solar cells. IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference 557-559.

Los óxidos conductores transparentes tienen que cumplir los siguientes requisitos para poder ser utilizados como capa ventana:

- Baja resistencia (menos de  $10\Omega/\text{cm}^2$ ): con el fin de reducir al mínimo la resistencia en serie del dispositivo. Para ello el espesor de estas capas es reducido, variando este de 120 a 500 nm según el material utilizado.
- Alta transmisión (más del 90% en el rango espectral del visible 400-900nm): para permitir un alto flujo de fotones a través de la ventana que lleguen al material absorbente.
- Buena adherencia: entre la capa ventana y la capa buffer.

Entre los TCO, que cumplen estos requisitos, y los más utilizados habitualmente en los dispositivos solares basados en calcopirita, son los formados por óxido de zinc (ZnO) dopado con aluminio (AZO,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ )<sup>73</sup> o óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) dopado con indio (ITO,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:SnO}_2$ ). Además, estos materiales son semiconductores de tipo n debido a las vacantes de oxígeno, lo cual garantiza una concordancia eléctrica con la capa buffer.

Como contacto frontal también pueden ser usados algunos polímeros como polianilinas, polipirroles, politiofenos, polifenilenos, poli(p-fenileno vinileno) y especialmente poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT). La técnica de deposición típica para esta capa es el sputtering, debido a que es necesario un control preciso del contenido de oxígeno para alcanzar la conductividad óptima y la transparencia. También, se han estudiado otros métodos de

---

<sup>73</sup> Insignares, C., Fontané, X., Sánchez, Y., Placidi, M., Broussillou, C., López, J., Saucedo, E., Bermúdez, V., Pérez, A., Izquierdo, V., 2015. Non-destructive assessment of ZnO: Al window layers in advanced Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> photovoltaic technologies. *Physica Status Solidi A* 212, 56-60.

deposición como spray pirolisis, CBD (Chemical Bath Deposition), el crecimiento por disolución o el método sol-gel. Una fuerte limitación de las técnicas de bajo coste, como la vía sol-gel, es que generalmente requieren altas temperaturas para obtener buena conductividad y al mismo tiempo, la baja estabilidad térmica de la unión p-n en estos dispositivos hace imposible la obtención de la capa ventana a temperaturas muy superiores a 200°C.<sup>74</sup>

---

<sup>74</sup> Romanyuk, Y.E., Hagendorfer, H., Stücheli, P., Fuchs, P., Uhl, A.R., Sutter-Fella, C.M., Werner, M., Haass, S., Stükelberger, J., Broussillou, C., Grand, P.-P., Bermudez, V., Tiwari, A.N., 2015. All Solution-Processed Chalcogenide Solar Cells - from Single Functional Layers Towards a 13.8% Efficient CIGS Device. *Advanced Functional Materials* 25, 12-27.

## 1.6 EL SISTEMA $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$

Las tecnologías en base a capas delgadas “thin films” poseen un gran potencial no sólo para una producción a gran escala, sino para una importante reducción de costes.<sup>75</sup> La tecnología ideal para una producción del orden giga o incluso teravatios por año tendría los siguientes requisitos:

- Posibilidad de obtener grandes áreas a bajo coste.
- Alta eficiencia (superior a 10%)
- Estabilidad durante explotación en condiciones atmosféricas (por los menos 10-20 años)
- Suministro suficiente de materias primas (evitar el uso de elementos escasos)
- Bajo consumo de energía para la fabricación (rápida recuperación de la energía invertida)
- Uso de materiales que no sean tóxicos o contaminantes.

Como en muchas otras industrias, es muy difícil conseguir todos estos requisitos a la vez. No obstante, alcanzar varios, incluso todos es factible y esto es la meta de los miles de científicos que forman la creciente sociedad fotovoltaica mundial. Con el fin de disminuir la alta inversión inicial de los módulos fotovoltaicos se empezó a trabajar con la tecnología basada en las capas finas (“thin films”) de semiconductores. Esta tecnología utiliza materiales como,  $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$  (CISSe) y más generalmente en base a  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$  (CIGSSe) que actúan como absorbedores de fotones, como se ha mencionado

---

<sup>75</sup> Reinhard, Buecheler, Tiwari, Technological status of  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{Se},\text{S})_2$ -based photovoltaics.

anteriormente, son el corazón de la fotocélula basada en capas delgadas. Debido a que dichos compuestos presentan un band gap directo y un alto coeficiente de absorción de entre  $10^4$ - $10^5$   $\text{cm}^{-1}$ , el grosor necesario de la capa se reduce considerablemente pasando de un mínimo de 100  $\mu\text{m}$  para el silicio a 1-2  $\mu\text{m}$  para los calcogenuros, suficiente para absorber gran parte de la radiación solar incidente<sup>76</sup>.

En este tipo de tecnología no es necesaria la obtención de monocristales para obtener una elevada eficiencia, ya que las fronteras de grano son menos activas en lo que se refiere a la recombinación electrón-hueco, también permite diseñar rutas de bajo coste que incluyen tanto la síntesis como la deposición sobre el sustrato. En la Tabla 3 se muestran resumidas las mejores eficiencias para los diferentes dispositivos fotovoltaicos basados en la estructura de la calcopirita.

---

<sup>76</sup> Lee, T.D., Ebong, A., 2015. Thin film solar technologies: A review. 12th International Conference on High-capacity Optical Networks and Enabling/Emerging Technologies (HONET) 33-42.

**Tabla 3.** Eficiencias récord para los diferentes compuestos de calcopirita.

Estructura	Eficiencia récord
$CuInS_2$	11,4% <sup>77</sup>
$CuGaSe_2$	10,2% <sup>78</sup>
$CuInSe_2$	22,3% <sup>79</sup>
$CuIn(S,Se)_2$	13,0% <sup>80</sup>
$Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$	22,6% <sup>81</sup>
$Cu(In_{1-x}Ga_x)(S,Se)_2$	15,2% <sup>82</sup>

### 1.6.1 Estructura cristalina del compuesto CIGS

El nombre de este grupo de materiales cristalinos tetragonales viene dado del mineral  $CuFeS_2$ . La calcopirita o también conocidos como compuestos ternarios del tipo  $A^I B^{III} X^{VI}_2$  ( $A = Cu, Ag$ ,  $B = Al, Ga, In$  y  $X = S, Se, Te$ ) son similares a sus análogos isoelectrónicos binarios II-VI (estructura blenda de cinc,  $ZnS$ ). La estructura de la calcopirita puede obtenerse duplicando la estructura de  $ZnS$  a lo largo del eje  $z$ . Así, la estructura de la calcopirita puede ser considerada como una superestructura de la blenda de cinc. En la Figura 10 se muestran las estructuras cristalinas del  $CuInSe_2$  y del  $ZnS$ .

<sup>77</sup> Siemer, K., Klaer, J., Luck, I., Bruns, J., Klenk, R., Bräunig, D., 2001. Efficient  $CuInS_2$  solar cells from a rapid thermal process (RTP). *Solar Energy Materials and Solar Cells* 67, 159-166.

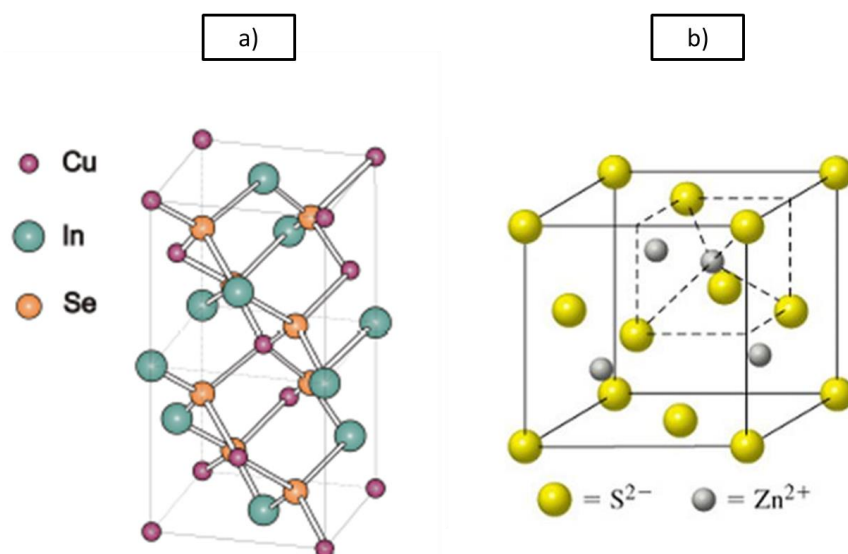
<sup>78</sup> Jehad, A., Noufi, R., Johnston, S., Ward, S., Wu, X., 2005. Improved performance in  $CuInSe_2$  and surface-modified  $CuGaSe_2$  solar cells. *Photovoltaic Specialists Conference* 299-302.

<sup>79</sup> Gifford, J., 2015. Solar Frontier hits 22.3% on CIGS cell. *PV magazine*.

<sup>80</sup> Uhl, A., Katahara, J., Hillhouse, H., 2016. Molecular-ink route to 13.0% efficient low-bandgap  $CuIn(S,Se)_2$  and 14.7% efficient  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$  solar cells. *Energy & Environmental Science* 9, 130-134.

<sup>81</sup> Jackson, P., Wuerz, R., Hariskos, D., Lotter, E., Witte, W., Powalla, M., 2016. Effects of heavy alkali elements in  $Cu(In,Ga)Se_2$  solar cells with efficiencies up to 22.6%. *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 10, 583-586.

<sup>82</sup> Todorov, T., Gunawan, O., Gokmen, T., Mitzi, D., 2013. Solution-processed  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$  absorber yielding a 15.2% efficient solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 21, 82-87.

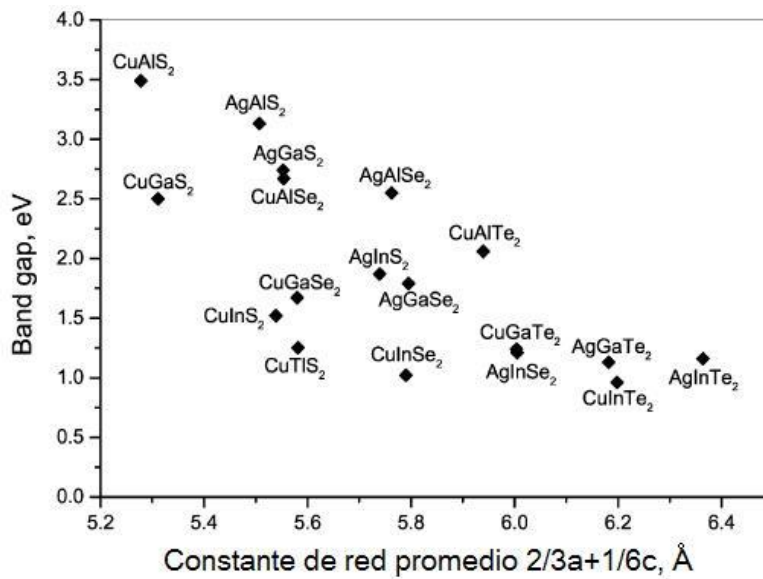


**Figura 10.** a) Estructura cristalina de la calcopirita CuInSe<sub>2</sub>, b) Estructura de la blenda de cinc, ZnS.

La calcopirita pertenece al sistema cristalino tetragonal con un grupo espacial de I-4<sub>2d</sub> centrado en el cuerpo (Figura 10a). En esta estructura cada átomo está rodeado de cuatro átomos vecinos formando un tetraedro (enlaces con hibridación sp<sup>3</sup>). Cada átomo de Se en la red se sitúa en el centro del tetraedro con cuatro cationes en las esquinas. Dado que en la estructura calcopirita, al contrario que en la blenda de cinc, el átomo de Se está enlazado a dos tipos de cationes (Cu<sup>+</sup> y In<sup>3+</sup>), las longitudes respectivas de los enlaces no tendrán por qué ser iguales:  $R_{I-VI} \neq R_{III-VI}$ . Como resultado de esto el tetraedro deja de ser regular, y presenta un parámetro de distorsión ( $\eta$ ) a lo largo del eje c del cristal de forma que el radio  $c/2a$  se desvía del valor ideal de 1.

Por otra parte, estos compuestos ternarios pueden derivar en sus análogos cuaternarios mediante la sustitución isovalente de uno de los cationes

( $A^I-B_{1-x}^{III}M_x^{III}-X^{VI}_2$ ) sin violar la regla de los cuatro electrones. En el caso particular del compuesto CIGS, se ha sustituido parcialmente el catión  $In^{3+}$  por su análogo isovalente  $Ga^{3+}$ . Esto da lugar a parámetros de red más pequeños debido al menor tamaño de los átomos de Ga. Así, el compuesto  $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$  tendrá valores de parámetros de red comprendidos entre los valores para la estructura  $CuInSe_2$  ( $a= 5.78 \text{ \AA}$  y  $c= 11.55 \text{ \AA}$ ) y los valores de la estructura  $CuGaSe_2$  ( $a= 5.61 \text{ \AA}$  y  $c= 11.00 \text{ \AA}$ ).



**Figura 11.** Relación de las energías del band gap con el parámetro de red<sup>83</sup>

Las energías de band gap de las calcopiritas están a menudo relacionadas con la constante de red  $a$  o, en una aproximación más avanzada, con la media de las constantes de red  $2/3a + 1/6c$ , como se presenta en la Figura 11. Para la evaluación preliminar de un nuevo material, se puede utilizar el parámetro de

<sup>83</sup> Todorov, T., Preparation and study of thin films for photovoltaic applications, in, Univesitat Jaume I de Castelló, 2008.



red de las fases isoestructurales e isovalentes, determinadas a partir de los análisis de los datos de difracción de rayos X, o de consideraciones más generales sobre el tamaño atómico. La formación de bandas de energía en un cristal se debe a una división de los niveles de energía de los átomos debido a su interacción. Cuanto mayor es la constante de red y más pequeñas las interacciones entre los átomos, menor es la división y también el ancho del band gap. Una de las propiedades de estos compuestos es que se puede modular el band gap mediante la introducción de átomos isovalentes con tamaños diferentes. Por ejemplo, el band gap del CuInSe<sub>2</sub> (valor aproximado de 1 eV) se puede aumentar, sea por la sustitución de los átomos de In por átomos de Ga, más pequeños o mediante la sustitución de átomos de Se con átomos más pequeños de S<sup>84</sup>.

---

<sup>84</sup> Ramaiah, S., Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> Based Thin Film Solar Cells, Elsevier Inc., 2010.

### 1.6.2 Propiedades ópticas

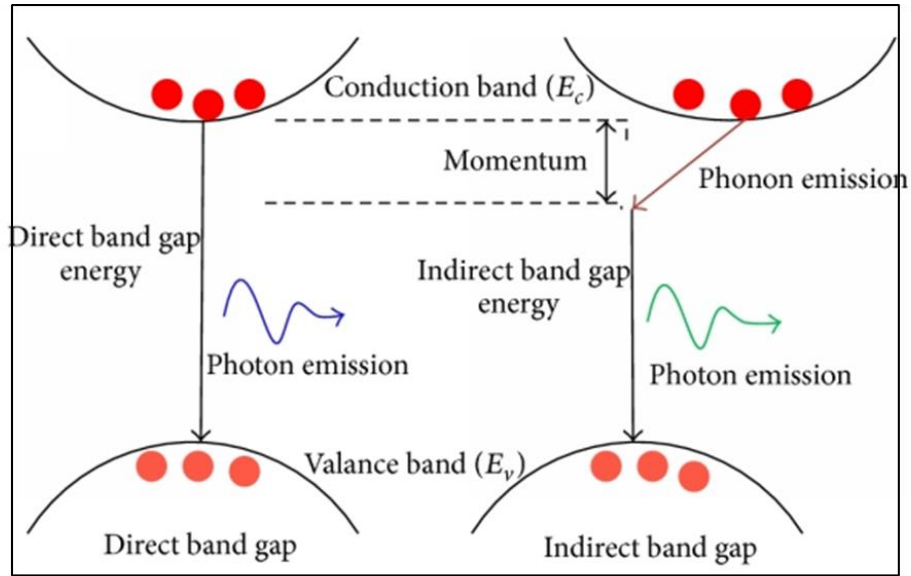
Una de las propiedades que hace de las calcopiritas un material muy interesante para su utilización en células solares es su alto coeficiente de absorción (por encima de los  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ). Además, las calcopiritas presentan un band gap directo, absorbiendo la radiación solar de manera mucho más eficiente, utilizando menos material<sup>85</sup>.

En los materiales semiconductores se producen distintos tipos de absorciones ópticas, consistente en la absorción a longitudes de onda cortas, debido a la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción a través de la banda prohibida o gap. Para que se produzca dicha absorción resulta necesario superar una energía mínima,  $E_g$ . En los casos en los que la radiación incidente no alcanza a esta energía umbral, la onda pasará a través del material viendo a este prácticamente como un medio transparente. En general la absorción fundamental puede ser producto de transiciones ópticas directas o indirectas. En una transición directa, el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción están situados en el mismo punto en el espacio<sup>86</sup>. Si por el contrario los extremos de las bandas ocurren en distintos puntos, durante la transición un fonón debe participar en el proceso para que el momento total se conserve. A este tipo de transiciones se las conoce como transiciones indirectas (ver Figura 12). Una transición indirecta tiene menor probabilidad de ocurrir que una transición directa, por tanto, los semiconductores con un gap indirecto muestran bordes de absorción menos abruptos que los de gap directo.

---

<sup>85</sup> Poortmans, J., Arkhipov, V., *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., 2006.

<sup>86</sup> Kodigala,  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  based thin film solar cells, 2010.



**Figura 12.** Band gap directo y band gap indirecto<sup>87</sup>.

El coeficiente de absorción de un material con band gap directo se relaciona con la energía del fotón por la ecuación de Tauc<sup>88,89,90</sup>:

$$\alpha h\nu = k(h\nu - E_G)^{1/2}$$

<sup>87</sup> A.Singh, Tiwari, J., Yadav, A., Jha, R., 2015. MATLAB User Interface for Simulation of Silicon Germanium Solar Cell. Journal of Materials.

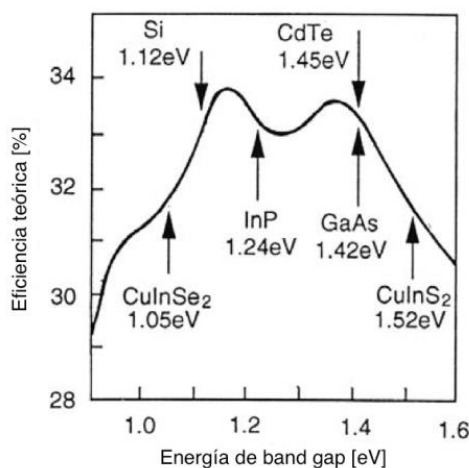
<sup>88</sup> Matur, U.C., Akyol, S., Baydoğan, N., Cimenoglu, H., 2015. The Optical Properties of CIGS Thin Films Derived by Sol-gel Dip Coating Process at Different Withdrawal Speed. Procedia - Social and Behavioral Sciences 195, 1762-1767.

<sup>89</sup> Zhang, L., Liu, F.-f., Li, F.-y., He, Q., Li, B.-z., Li, C.-j., 2012. Structural, optical and electrical properties of low-temperature deposition Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)Se<sub>2</sub> thin films. Solar Energy Materials and Solar Cells 99, 356-361.

<sup>90</sup> Park, S.-U., Sharma, R., Ashok, K., Kang, S., Sim, J.-K., Lee, C.-R., 2012. A study on composition, structure and optical properties of copper-poor CIGS thin film deposited by sequential sputtering of CuGa/In and In/(CuGa+In) precursors. Journal of Crystal Growth 359, 1-10.

donde  $k$  es constante,  $h\nu$  es la energía del fotón y  $E_G$  es la energía de band gap. Esta relación ha sido utilizada para determinación del band gap de los materiales obtenidos en esta tesis, como se explicará más adelante.

El band gap tiene gran influencia en la corriente y voltaje de las células. Cuanto menor el band gap del material, más fotones serán absorbidos y convertidos en electrones, generando una mayor densidad de corriente. Por otro lado, un band gap menor genera un menor voltaje. Así, definir el band gap óptimo para requiere tomar en consideración el espectro solar. La Figura 13 presenta la eficiencia teórica calculada con relación al band gap para una irradiación global de AM1.5, donde se observa que los valores máximos se encuentran entre 1,0 y 1,5 eV.



**Figura 13.** Eficiencia teórica como función de la energía de band gap para una irradiación global AM1.5. El band gap de algunos semiconductores están indicados en el gráfico<sup>91</sup>.

<sup>91</sup> Oliveira, L., Rutas químicas para la deposición de capas delgadas de los sistemas CIGS y CZTS con aplicaciones fotovoltaicas, in: Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universitat Jaume I de Castelló, 2012.

## **1.7 MÉTODOS DE DEPOSICIÓN DE LA CALCOPIRITA**

### **1.7.1 Métodos de vacío**

Dentro de esta metodología podemos destacar la co-evaporación<sup>92</sup> y el sputtering<sup>93</sup> como principales técnicas para la deposición de estos materiales. Las técnicas de deposición que funcionan en vacío han demostrado elevadas eficiencias. Sin embargo, cuando se requiere una producción a gran escala, estas tecnologías presentan las siguientes desventajas:

- Alto coste inicial del equipamiento de alto vacío (cámaras de sputtering, bombas de vacío, ...).
- Baja productividad. Los tiempos de procesamiento usando tecnologías de vacío son relativamente largos (entre 10 minutos y una hora para cada capa), lo cual se traduce en una baja productividad.
- Bajo control de la estequiometría en grandes áreas. Cuando se evaporan varios elementos, pequeñas variaciones en la uniformidad de la deposición pueden provocar modificaciones en las relaciones elementales lo cual puede ser dañino para la función del dispositivo.
- Formación de fases secundarias durante el proceso de deposición

---

<sup>92</sup> Sheu, H.-H., Hsu, Y.-T., Jian, S.-Y., Liang, S.-C., 2016. The effect of Cu concentration in the photovoltaic efficiency of CIGS solar cells prepared by co-evaporation technique. *Vacuum* 131, 278-284.

<sup>93</sup> Bai, T.R., Liu, C.Q., Wang, N., Liu, S.M., Wang, H.L., Jiang, W.W., Ding, W.Y., Fei, W.D., Chai, W.P., 2015. Effects of sputtering voltage and current on the composition and microstructure of the CIGS films prepared by one-step pulsed DC magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds* 646, 532-540.

### *1.7 Métodos de deposición de la calcopirita*

---

Con el fin de disminuir los costes y aumentar la eficiencia de los dispositivos surgen los métodos que no requieren sistemas de vacío.

### 1.7.2 Métodos de no vacío (rutas químicas)

Por su parte las técnicas de deposición de no vacío presentan una serie de ventajas que las hacen muy atractivas desde el punto de vista industrial. Las técnicas de deposición basadas en disoluciones son muy atractivas para la industria fotovoltaica, debido a la posibilidad de reducción de costes combinado con altos rendimientos. Por estas características, nos vamos a centrar en las técnicas de deposición de no vacío para obtener capas de calcogenuros. A continuación, se describen brevemente algunas de las técnicas de no- vacío más usadas para la deposición de calcogenuros:

**Spray pirolisis:** Esta es una técnica que no utiliza mucho material. La gran ventaja de esta técnica es que la deposición y la síntesis son simultáneas. Tiene 2 etapas: una de secado y otra de termólisis. La desventaja sería que usa disoluciones diluidas y por eso se necesita un mayor número de deposiciones para obtener el grosor de capa adecuado. Este método ha sido usado para la deposición de  $\text{CuInS}_2$  y  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ <sup>94, 95, 96</sup>, los cuales son tratados posteriormente en una atmosfera de calcogenuros.

**Electrodeposición:** Este método presenta la ventaja de ser fácilmente re-escalable a nivel industrial para la deposición sobre grandes superficies. Se han

---

<sup>94</sup> Lee, D.-Y., Park, S., Kim, J., 2011. Structural analysis of CIGS film prepared by chemical spray deposition. *Current Applied Physics* 11, S88-S92.

<sup>95</sup> Babu, B.J., Velumani, S., Simonds, B.J., Ahrenkiel, R.K., Kassiba, A., Asomoza, R., 2015. Effect of sodium doping on graded  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  thin films prepared by chemical spray pyrolysis. *Materials Science in Semiconductor Processing* 37, 37-45.

<sup>96</sup> Park, J.-J., Lee, J.-G., Kim, D.-Y., Lee, J.-H., Yun, J.H., Gwak, J., Eo, Y.-J., Cho, A., Swihart, M.T., Al-Deyab, S.S., Ahn, S., Kim, D., Yoon, S.S., 2017. Rapid supersonic spraying of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  nanoparticles to fabricate a solar cell with 5.49% conversion efficiency. *Acta Materialia* 123, 44-54.

realizado numerosos trabajos y estudios acerca de este método<sup>97</sup>. Algunas de las dificultades que pueden presentarse en la electrodeposición son debido a las diferencias de potenciales redox de cada elemento. Así, la co-electrodeposición de materiales como el Ga presenta numerosos problemas<sup>98</sup>. La electrodeposición se usa actualmente en centros tecnológicos de investigación y desarrollo, tales como el *Institute of Research and Development on Photovoltaic Energy* (IRDEP)<sup>99</sup>, en París (Francia).

**“Spin coating”:** Esta técnica consiste en depositar unas gotas de la disolución sobre el sustrato a recubrir, que se somete a un centrifugado para repartir homogéneamente el recubrimiento y eliminar el líquido sobrante<sup>100,101</sup>. Los factores determinantes son la concentración del líquido, la velocidad de centrifugado y el ángulo de deposición. El proceso empieza por la deposición de la disolución. Posteriormente, la rotación se caracteriza por la eliminación del líquido donde ocurre una disminución gradual de la capa. Por último, viene la etapa de evaporación, donde ocurre la gelificación de la capa por eliminación del solvente, generando un aumento de la viscosidad de la capa.

---

<sup>97</sup> Bhattacharya, R.N., 2013. CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited stacked Cu/In/Ga layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 113, 96-99.

<sup>98</sup> Ribeaucourt, L., Chassaing, E., Savidand, G., Lincot, D., 2011. Synthesis of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber using one-step electrodeposition of Cu–In–Ga precursor. *Thin Solid Films* 519, 7241-7244.

<sup>99</sup> Jubault, M., Ribeaucourt, L., Chassaing, E., Renou, G., Lincot, D., Donsanti, F., 2011. Optimization of molybdenum thin films for electrodeposited CIGS solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95, S26-S31.

<sup>100</sup> Cheshme khavar, A.H., Mahjoub, A., Samghabadi, F.S., Taghavinia, N., 2017. Fabrication of selenization-free superstrate-type CuInS<sub>2</sub> solar cells based on all-spin-coated layers. *Materials Chemistry and Physics* 186, 446-455.

<sup>101</sup> Liu, Y., Kong, D., Li, J., Zhao, C., Chen, C., Brugger, J., 2012. Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Film by Solvothermal and Spin-coating Process. *Energy Procedia* 16, 217-222.



**Doctor Blade:** es una técnica muy atractiva desde el punto de vista de su versatilidad. Se puede trabajar sobre diversidad de soportes (metales, vidrio, polímeros, cerámica, etc.). Es una técnica que permite depositar diferentes materiales como óxidos metálicos, calcogenuros binarios, terciarios y cuaternarios, etc. Además, permite trabajar con pequeñas cantidades de materia prima, con el ahorro que ello conlleva<sup>102,103</sup>. Consiste en extender un líquido viscoso o suspensión de partículas sobre la superficie del sustrato empleando una varilla u hoja de metal o vidrio. En los ensayos de laboratorio, el grosor de la capa se puede controlar con cintas adhesivas, pegadas paralelamente sobre el sustrato. Sobre ellos se desliza un elemento delimitador de grosor que puede ser una varilla de vidrio. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes está en la deposición de grandes áreas, ya que es difícil de controlar la homogeneidad de la deposición.

**Impresión digital (“ink-jet”):** Este método es directo y rápido y se puede reproducir a escala industrial fácilmente para la deposición de grandes áreas sin prácticamente ninguna optimización previa. El concepto general de este método es utilizar suspensiones de nanopartículas en disolventes orgánicos. Eficiencias por encima del 13% han sido logradas<sup>104</sup>. Una desventaja del método de impresión de suspensiones es el uso de agentes para mejorar la

---

<sup>102</sup> Martí, R., Oliveira, L., Lyubenova, T.S., Todorov, T., Chassaing, E., Lincot, D., Carda, J.B., 2015. Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> photovoltaic absorbers by an aqueous metal selenite co-precipitation route. *Journal of Alloys and Compounds* 650, 907-911.

<sup>103</sup> Todorov, T.K., Cordoncillo, E., Sanchez-Royo, J.F., Carda, J., Escibano, P., 2006. CuInS<sub>2</sub> Films for Photovoltaic Applications Deposited by a Low-Cost Method. *Chem. Mater.* 18, 3145-3150.

<sup>104</sup> Kapur, V.K., Bansal, A., Le, P., Asensio, O.I., 2003. Non-vacuum processing of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks. *Thin Solid Films* 431-432, 53-57.

viscosidad y aglomerantes para obtener capas uniformes. Estos aditivos pueden producir contaminación por carbón y un menor crecimiento cristalino<sup>105</sup>.

---

<sup>105</sup> Wang, W., Han, S.Y., Sung, S.J., Kim, D.H., Chang, C.H., 2012. 8.01% CuInGaSe<sub>2</sub> solar cells fabricated by air-stable low-cost inks. Physical chemistry chemical physics : PCCP 14, 11154-11159.

---

## **1.8 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

El funcionamiento de los dispositivos, basados en la tecnología de calcogenuros se basa en la unión de semiconductores eléctricamente neutros, donde predominan los portadores de carga positivos (huecos)-semiconductor tipo p (CIGS) y los portadores de carga negativos (electrones libres)-semiconductor de tipo n (CdS). En la unión de estos materiales, se produce una difusión de cargas en ambos lados los huecos de p difunden hacia n y los electrones realizan lo mismo hacia p.

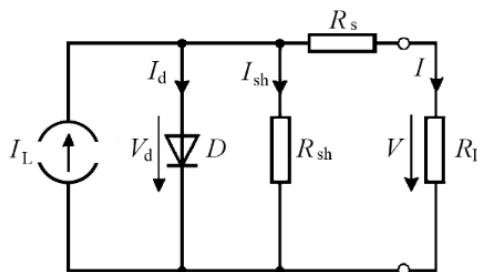
En la zona “n” cercana a la unión, tenemos carga “positiva”, debido a la pérdida por difusión del exceso de electrones del semiconductor de tipo n y tenemos carga “negativa” en la región en p cercana a la unión (pérdida por difusión del exceso de huecos). Esta zona, en donde las cargas han difundido se denomina Zona de Carga Espacial (ZCE) y en ella existe un campo eléctrico (E) generado por la difusión de portadores de n hacia p. Este campo eléctrico convierte a la ZCE en un diodo que solo permite el flujo de corriente en una dirección, los electrones pueden moverse de la región p (polo positivo) a la n y los huecos de la región n (polo negativo) hacia a la p.

Así, el funcionamiento del dispositivo fotovoltaico se explica a través de la ZCE formada por la unión p-n de semiconductores. Así pues, cuando un fotón (luz solar) con la suficiente energía incide sobre el dispositivo arranca un electrón a la matriz, creando un electrón libre y un hueco. Debido al efecto del campo eléctrico, cada uno de los portadores va en dirección opuesta. Los

electrones se acumulan en la región n (para convertirse en polo negativo), mientras que los huecos se acumulan en la región p (polo positivo)

Si la creación del par electrón-hueco tiene lugar en un sitio más alejado de la unión, el electrón puede recombinarse antes de llegar a la zona n, debido a la elevada presencia de huecos en la zona p. Por el contrario, en la ZCE no hay portadores de carga, ya que son anulados, por lo que la recombinación disminuye drásticamente. Por tanto, una célula fotovoltaica puede ser considerada como un equivalente de un generador de energía a la que se ha añadido un diodo. Para lograr una célula solar práctica, es preciso añadir contactos eléctricos que permitan extraer la energía generada, además si este dispositivo es expuesto a condiciones ambiente (dispositivo comercial) necesita también una capa que proteja la célula, pero deje pasar la luz, una capa anti-reflectante para garantizar la correcta absorción de los fotones y otros elementos que aumenten la eficiencia de la misma.

Para medir la eficacia o utilidad de los dispositivos son considerados una serie de parámetros y características eléctricas. El dispositivo fotovoltaico presenta el siguiente esquema de circuito eléctrico (Figura 14):



**Figura 14.** Circuito eléctrico de una célula fotovoltaica.

Donde la intensidad de salida del dispositivo  $I$ , puede ser definida por:

$$I = I_L - I_D - I_{SH} \quad (1)$$

Siendo  $I_L$  la corriente fotogenerada (por absorción directa de fotones),  $I_D$  la corriente de diodo generada a partir de la recombinación hueco-electrón en la oscuridad (“dark current”) y  $I_{SH}$  la corriente de deriva (“shunt current”), la cual normalmente procede del cortocircuito de los contactos posterior y frontal y de la recombinación durante la iluminación. La corriente de deriva se define como:

$$I_{SH} = V_j / R_{SH} \quad (2)$$

La expresión para el voltaje de salida puede también ser escrita como:

$$V = IR_s - V_j \quad (3)$$

Donde  $R_s$  es la resistencia de serie y  $V_j$  es el voltaje a través del diodo y del resistor  $R_{SH}$ . Reordenando la ecuación (3) y sustituyendo en (2) se obtiene:

$$I_{SH} = (IR_s - V) / R_{SH} \quad (4)$$

Por otro lado, como se ha dicho anteriormente, el campo eléctrico generado en la unión p-n, hace que el dispositivo solar se comporte como un diodo, el cual presenta una corriente en la oscuridad (en este caso  $I_D$ ) que puede ser representada por la ecuación del diodo de Shockley:

$$I_D = I_o \left( e^{\left( \frac{qV_j}{nk_B T} \right)} - 1 \right) \quad (5)$$

Donde  $I_o$  es la corriente de saturación (fuga de densidad de corriente del diodo en ausencia de luz),  $A$  es el factor de calidad del diodo,  $q$  es la carga del electrón,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. Si se reordena la ecuación (3) y se sustituye en (5) se obtiene:

$$I_D = I_o \left( e^{\left( \frac{q(IR_S - V)}{nk_B T} \right)} - 1 \right) \quad (6)$$

Si sustituimos las ecuaciones (4) y (6) en la ecuación (1), la corriente de salida resulta ser una combinación de la corriente directa del diodo y la corriente generada por la luz cuando una célula solar es iluminada:

$$I = I_L - I_o \left( e^{\left( \frac{q(IR_S - V)}{nk_B T} \right)} - 1 \right) - \left( \frac{R_S I - V}{R_{SH}} \right) \quad (7)$$

A partir de esta ecuación es posible derivar gran parte de los parámetros eléctricos característicos de los dispositivos solares, a continuación estos serán expuestos.

Por su parte, la corriente de cortocircuito es la corriente a través de la célula solar, cuando el voltaje a través de la célula solar es cero, es decir, cuando la célula solar está cortocircuitada. Para una célula solar ideal en la mayoría de los mecanismos moderados de pérdida de resistencia, la corriente de corto-circuito ( $I_{sc}$ ) y la corriente fotogenerada ( $I_L$ ) son idénticas. Por lo que la corriente de cortocircuito puede ser considerada la más grande corriente que se puede extraer de una determinada célula solar. Los factores de que depende son:

- Área de la célula solar. Para eliminar la dependencia del área de la celda solar, es común enumerar la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$  en  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) en lugar de la corriente de cortocircuito.

- Número de fotones  $I_{SC}$  (la potencia de la fuente de luz incidente), de la célula solar es directamente dependiente de la intensidad de la luz.
- Espectro de la luz incidente. Para la mayoría de mediciones de células solares, el espectro está estandarizado para el espectro AM1.5 (Figura 7).
- Propiedades ópticas de la célula como la absorción y reflexión.
- La probabilidad de recolección, que depende principalmente de la pasivación de la superficie y la vida útil de los portadores minoritarios en la base.

El voltaje a circuito abierto,  $V_{OC}$ , es el voltaje máximo disponible de una célula solar y se produce cuando la corriente es cero. El voltaje a circuito abierto corresponde a la cantidad de polarización directa sobre la célula solar debido a la polarización de la unión de la célula solar con la corriente generada por la luz. Si en la ecuación (7), la corriente neta ( $I$ ) se iguala a 0 y se hacen una serie de aproximaciones, el valor de  $V_{OC}$  se ajusta a:

$$V_{OC} = \frac{nk_B T}{q} \ln \left( \frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (8)$$

Esta ecuación (8) muestra la dependencia del  $V_{OC}$  con la corriente de saturación y la corriente de luz generada. El parámetro clave es la corriente de saturación ( $I_0$ ), ya que puede variar muchos órdenes de magnitud, mientras que  $I_{SC}$  (es decir  $I_L$ ) típicamente presenta una baja variación. Este parámetro  $I_0$ , depende de la recombinación en la célula solar, por lo que valores óptimos de  $V_{OC}$  pueden ser relacionados con unos bajos valores de recombinación hueco-electrón. El  $V_{OC}$  encuentra una relación directa con el band gap de la capa

fotoabsorbente. Varios experimentos realizados para estructuras CIS, CIGS y CGS revelan que este voltaje aumenta linealmente con el incremento de  $E_g$  (energía del band GAP) hasta cierto punto, cuando entonces empieza a no ser lineal, pero sigue aumentando con el gap. La forma lineal se representa con la ecuación<sup>106</sup>:

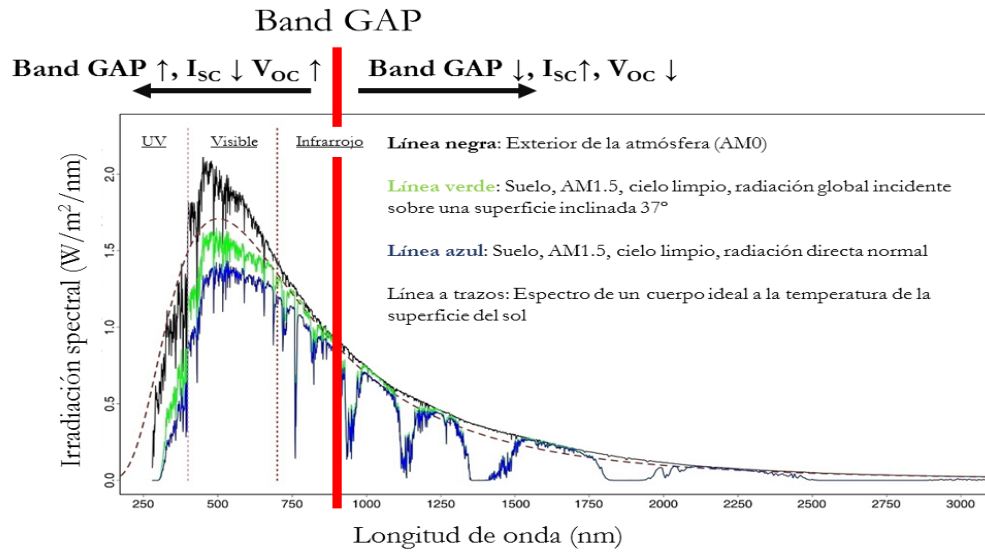
$$V_{OC} = E_g / (q - 0,5V)$$

Así pues, cuando el band gap aumenta, el voltaje a circuito abierto aumenta mientras que la corriente de cortocircuito ( $I_{SC}$ ) disminuye (Figura 15). Esta bajada en los valores de corriente al incrementar el gap es debida a la disminución del volumen de fotones que llegan a la capa fotoabsorbente con esta variación y en consecuencia menor corriente puede ser generada.

---

<sup>106</sup> Kodigala, Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> based thin film solar cells, 2010.

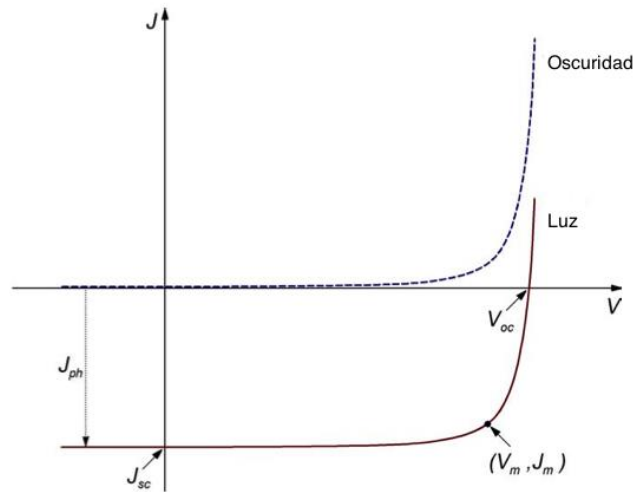




**Figura 15.** Representación de la variación de los parámetros  $I_{SC}$  y  $V_{OC}$  en función del band gap sobre un espectro de la radiación solar.

La curva I-V de una célula solar es la superposición de la curva I-V del diodo de la célula solar en la oscuridad con la corriente generada por la luz solar<sup>107</sup>. Ambas curvas, están representadas en la Figura 16. Como se puede observar en la imagen, la luz solar tiene el efecto de desplazar la curva I-V hacia abajo en el cuarto cuadrante, donde puede ser separada de la curva del diodo (curva I-V en la oscuridad).

<sup>107</sup> Lindholm, F.A., Fossum, J.G., Burgess, E.L., 1979. Application of the Superposition Principle to Solar-Cell Analysis IEEE Transactions on electrons devices 26, 165-171.



**Figura 16.** Curva J-V esquemática de una célula solar en la oscuridad y bajo iluminación.

La representación de esta curva I-V (o J-V si definimos la intensidad en un área determinada) se obtiene a partir de la ecuación característica de los dispositivos fotovoltaicos mostrada anteriormente (ecuación 7). A partir de esta curva I-V se pueden obtener los valores característicos de una celda fotovoltaica como  $V_{OC}$  (cuando  $I$  o  $J$  son igual a 0) o  $I_{SC}/J_{SC}$  (cuando  $V$  es igual a 0). También, se obtiene la corriente fotogenerada ( $J_{ph}$ ), la cual como se ha comentado anteriormente se suele considerar igual a la  $J_{SC}$ . En la curva también se observa el punto de potencia máxima (PMP) que viene definido por  $V_m$  y  $J_m$  y es el punto donde el producto entre los parámetros de corriente e intensidad alcanza su mayor valor.

El factor de llenado o *fill factor* (FF), se define como el cociente entre la potencia máxima ( $V_m \times J_m$ ) y el producto entre  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$ :

$$FF = \frac{V_m \times J_m}{V_{oc} \times J_{sc}}$$

Este parámetro describe la curva J-V como un rectángulo, es decir, que el dispositivo maximiza sus parámetros de corriente y voltaje. El valor de este parámetro se ve afectado por las resistencias  $R_s$  y  $R_{sh}$ , las cuales serán explicadas más adelante junto con sus efectos sobre los distintos parámetros.

La eficiencia ( $\eta$ ) es el parámetro más comúnmente utilizado para cuantificar el rendimiento de la célula solar. Se define como la relación de energía producida por la célula solar al incidir energía solar. La eficiencia total depende del espectro, la intensidad de la luz solar incidente y de la temperatura a la que se encuentra la célula. Las condiciones, en las cuales se mide la eficiencia se deben controlar cuidadosamente, con el fin de comparar el rendimiento de un dispositivo a otro. Así pues, las células solares terrestres se miden en las condiciones AM1.5 a temperatura 25°C. Las células solares destinados a ser utilizadas en el espacio se miden en condiciones AM0. La eficiencia de una célula solar se determina como la fracción de potencia incidente que se convierte en electricidad y se define como:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_m \times I_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

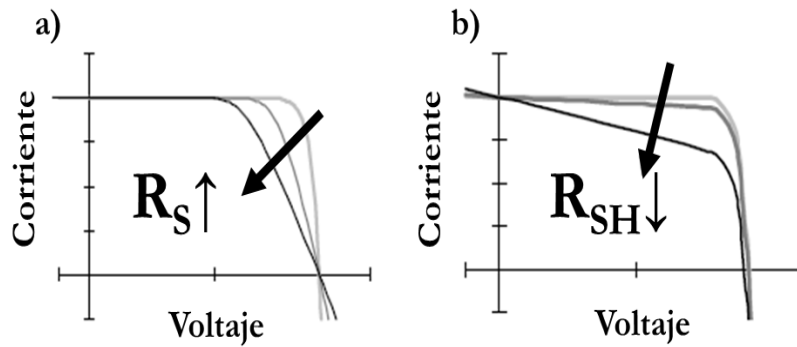
Donde  $P_{in}$  para las medidas en laboratorio de eficiencia suele ser considerada  $1\text{kW/m}^2$  o  $100\text{mW/cm}^2$ .

Las resistencias parásitas existentes dentro de un circuito eléctrico-fotovoltaico han sido mostradas con anterioridad en la ecuación (7). Estas son la resistencia en serie  $R_s$  y la resistencia en paralelo o de deriva  $R_{SH}$ :

- Resistencia en serie: se debe a la resistencia del material de la célula al flujo de corriente y representa la suma de las diferentes resistencias de los materiales usados. La resistencia en serie es un problema a altas densidades de corriente, como por ejemplo bajo la luz concentrada.
- Resistencia en paralelo o de deriva representa las pérdidas relacionadas con fenómenos de recombinación y fuga de corriente, alrededor de los bordes del dispositivo y entre los contactos de diferente polaridad. Una baja resistencia de deriva provoca pérdidas de energía en las células solares, proporcionando una vía de corriente alterna para la corriente generada por la luz. Tal desvío, reduce la cantidad de corriente que fluye a través de la unión de la célula solar y oprime la tensión. El efecto de esta resistencia es grave a bajos niveles de luz, ya que habrá menos corriente de luz generada. Además, a voltajes inferiores, donde la resistencia efectiva de la célula solar es alta, el impacto de una resistencia en paralelo es grande.

El efecto parasitario de estas resistencias aparece mayoritariamente sobre el FF. Si tenemos una alta resistencia en serie los valores de FF disminuirán al igual

que lo harán si disminuye la resistencia en paralelo<sup>108</sup> (Figura 17). Estos efectos se explican mediante la ecuación I-V del dispositivo fotovoltaico (ecuación 7), donde observamos que, a través de la variación de las resistencias, aumentan o disminuyen los valores de I y V, es decir la potencia máxima, frente a los valores  $V_{OC}$  y  $I_{SC}$  constantes por lo que el valor del FF disminuye y en consecuencia la eficiencia del dispositivo.



**Figura 17.** a) Efecto del aumento de la resistencia de serie y b) efecto de la disminución de la resistencia paralela en la curva I-V (la curva exterior representa  $R_S = 0$  y  $R_{SH} = \infty$  para a) y b) respectivamente).

Por último, la eficiencia cuántica (QE) es la relación entre el número de cargas recolectadas por la célula solar (electrones) con el número de fotones incidentes de una energía dada sobre la célula solar. La eficiencia cuántica puede expresarse como una función de longitud de onda o como energía. Si todos los fotones de una determinada longitud de onda son absorbidos y las cargas minoritarias resultantes son recogidas, entonces la eficiencia cuántica a esa longitud de onda particular, es la unidad. La eficiencia cuántica para fotones

<sup>108</sup> Nelson, J., The Physics of Solar Cells, Imperial College, UK, 2003.

con energía por debajo del band gap es cero. Mientras que la eficiencia cuántica idealmente tiene la forma cuadrada, la eficiencia cuántica para la mayoría de las células solares se reduce debido a los efectos de recombinación. Los mismos mecanismos que afectan a la probabilidad colección también afectan a la eficiencia cuántica. La eficiencia cuántica puede ser vista como la probabilidad de colección, debida al perfil de generación de una sola longitud de onda, integrada a lo largo del espesor del dispositivo y se normalizada al número de fotones incidente

# **CAPÍTULO 2**

## Objetivos

---





## **2. OBJETIVOS**

Una de las apuestas de la presente tesis doctoral está en la búsqueda de nuevas tecnologías para el sector cerámico español, pensando en el desarrollo de energías renovables, como es la obtención de células fotovoltaicas de calcogenuros (CIGS) sobre soportes cerámicos y vitrocerámicos. Dichos soportes, reúnen todas las características para ser unos candidatos idóneos como sustratos base en la obtención de células solares de capa fina y su posterior integración arquitectónica.

A partir de este objetivo general de la tesis, a continuación se presentan los objetivos específicos más detallados para cada uno de los bloques principales.

- 1) Se estudiará el desarrollo de soportes de gres porcelánico para su posterior uso como base de las células solares de calcogenuros.
  
- 2) Se desarrollarán soportes de gres porcelánico a partir de la introducción de materiales procedentes de su reciclado (vidrio y chamota), de tal forma que, además de dotarles de mayor valor añadido, se obtiene menor impacto hacia el medioambiente.
  
- 3) Se obtendrán soportes de naturaleza vitrocerámica, también a partir de la introducción de materiales reciclados de diferente tipología: vidrio reciclado y cenizas procedentes de la central térmica, con el mismo fin comentado en el anterior objetivo.

## *2. Objetivos*

---

- 4) Se prepararán composiciones del sistema CIGS a través de una metodología de bajo coste y de menor impacto medioambiental, utilizando agua como disolvente para su síntesis.
- 5) Se utilizará un método de deposición de las capas que conforman el dispositivo fotovoltaico, de bajo coste y fácil re-escalado, que permita una mayor automatización y ahorro de materiales para la obtención de las capas, como es el método de no-vacío del Doctor Blade.
- 6) Se estudiará también llevar a cabo el ensamblaje de las fotocélulas obtenidas sobre los diferentes soportes desarrollados y se obtendrán las correspondientes medidas de eficiencia eléctrica producida por cada una de ellas.
- 7) Se evaluará el comportamiento de esmaltes conductores novedosos con el fin de conseguir un procesado más sencillo debido a que se evita el uso de tecnologías de alto vacío, las cuales son necesarias para la aplicación del Mo.
- 8) Por último, se realizará una evaluación sobre la integración arquitectónica de las fotocélulas obtenidas.

# **CAPÍTULO 3**

## Metodología Experimental

---



### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 3.1 FORMULACIÓN DE LAMINADOS DE GRES PORCELÁNICO INTRODUCIENDO RESIDUOS INDUSTRIALES EN SU COMPOSICIÓN

La metodología seguida ha consistido en formular composiciones de pastas de gres porcelánico a partir de materias primas naturales y de residuos industriales como se muestra en la Tabla 4. Los residuos o subproductos industriales utilizados son el vidrio reciclado de naturaleza sódico-cálcica y la chamota procedente de la recuperación del tiesto generado de soportes de gres porcelánico.

**Tabla 4.** Materiales utilizados en la formulación, donde se indica la composición nominal y su procedencia.

Materiales utilizados	Composición nominal	Procedencia
Arcilla illítico-caolinítica	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ucrania
Feldespató sódico-potásico	$(\text{Na}_2\text{O})(\text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	España
Arena feldespática	$\text{SiO}_2, \text{K}_2\text{O}$	España
Chamota de porcelánico	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{CaO},$	Camacho Recycling (España)
Vidrio de ventana	$\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{SiO}_2.$	Camacho Recycling (España)

Con todos estos materiales se han formulado las siguientes composiciones que se indican en la Tabla 5, todas ellas para obtener pastas de gres porcelánico<sup>109</sup>.

---

<sup>109</sup> Biffi, G., Il Gres Porcellanato, Faenza Ed., 2006.

**Tabla 5.** Composiciones preparadas para obtener pastas de gres porcelánico (% en peso).

	Arcilla	Caolín	Feldespató	Arena feldespática	Chamota	Vidrio
M0	35	15	35	10	5	-
M5	35	15	30	10	5	5
M10	35	15	25	10	5	10
M15	35	15	20	10	5	15
M20	35	15	15	10	5	20

La muestra M0 es la composición de referencia formulada a partir de feldespató sódico-potásico español, que presenta una temperatura de fusión más elevada que el feldespató sódico de origen turco que se utiliza habitualmente en el sector cerámico. Por este motivo, se ha añadido vidrio reciclado a la composición para reducir la temperatura de sinterización de la composición. Además, todas estas composiciones contienen un 5% de chamota procedente del gres porcelánico industrial (piezas cocidas de gres porcelánico con defectos o con roturas). Así, se revaloriza el feldespató sódico-potásico nacional, además de revalorizar los residuos industriales (chamota y vidrio reciclado).

A partir de las composiciones previamente pesadas, mediante una balanza Mettler Toledo PB3002-S, con una precisión de  $\pm 0.01\text{g}$  se han preparado las barbotinas cerámicas o suspensiones arcillosas, añadiendo agua (para un contenido en sólidos sobre 65% en peso) y defloculante (sobre un 0.5% en peso de silicato sódico respecto del sólido total) a un molino de bolas de alúmina tipo planetario (1 litro de capacidad con 500g de bolas de alúmina de

la marca Nannetti) hasta obtener menos de 1% en peso de rechazo en tamiz de 63 micrómetros. Además, se ha determinado la distribución granulométrica de dichas suspensiones mediante un equipo medidor de tamaño de partícula basado en técnica de difracción láser, obteniendo los valores D90 (el 90% de las partículas están por debajo de este valor).

Las barbotinas se han secado en una estufa a 110°C y luego se han desmenuzado mediante un molino de martillos de la marca Herzog, antes de ser humectadas a 6.5% humedad en base seca. Las muestras humectadas se han prensado a una densidad de 1.92 g/cm<sup>3</sup> en seco mediante una prensa uniaxial de Nannetti que dispone de un molde de tamaño 60x40 mm<sup>2</sup>, obteniéndose las correspondientes plaquetas cerámicas.

En la Tabla 6 se muestran las condiciones de trabajo de las distintas composiciones para la confección de probetas prensadas, con las cuales realizar los estudios de los diagramas de gresificación, donde se someten a distintas temperaturas máximas.

**Tabla 6.** Condiciones de trabajo de las distintas composiciones.

<b>Agua en el molino (% en peso)</b>	57
<b>Tiempo de molienda</b>	40 minutos
<b>D<sub>90</sub></b>	Entre 22 y 23 µm
<b>Humedad de prensado</b>	6.54%
<b>Presión de prensado</b>	34 bar (249,9 Kg/cm <sup>2</sup> )

### 3.1.1 FORMULACIÓN DEL ENGOBE Y DEL ESMALTE

Se ha desarrollado un tipo de engobe además de un esmalte, a partir del residuo del vidrio reciclado y de la chamota, junto con otros componentes, como se muestra en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Composiciones de los esmaltes formulados.

Engobe		Esmalte	
Residuo de vidrio reciclado	10%	Residuo de vidrio reciclado	15%
Arcilla plástica	25%	Arcilla plástica	15%
Caolín	13%	Caolín	10%
Silicato de zirconio <5 µm	7%	Silicato de zirconio <5 µm	8%
Cuarzo	10%	Cuarzo	16%
Carbonato cálcico	10%	Carbonato cálcico	21%
Feldespató sódico	14%	Feldespató sódico	13%
Chamota	11%	Óxido de cinc	2%



### 3.2 FORMULACIÓN DE SOPORTES VITROCERÁMICOS A PARTIR DE MATERIALES RECICLADOS

La ruta de preparación utilizada para sintetizar material vitrocerámico es similar al proceso de fabricación de baldosas cerámicas, incluyendo la molienda en húmedo y prensado uniaxial del polvo vítreo humectado para facilitar la operación de prensado y garantizar la calidad de las piezas obtenidas.

La metodología seguida ha consistido en formular composiciones de soportes vitrocerámicos a partir de residuos o subproductos industriales, los cuales se indican en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Materias primas procedentes del reciclado y su composición nominal

Materia prima	Composición
Cenizas volantes	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO
Cenizas de fondo	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO
Vidrio reciclado	Na <sub>2</sub> O, CaO, SiO <sub>2</sub> .

En primer lugar, cada composición se ha pesado con una balanza Mettler Toledo PB3002-S, con una precisión de  $\pm 0.01$ g. Las composiciones formuladas se muestran en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Composiciones de las muestras de vitrocerámicos formuladas (% en peso).

	Composición A	Composición B
Vidrio reciclado	52	50
Escoria	22	25
Ceniza	26	15
CaCO <sub>3</sub>	-	10

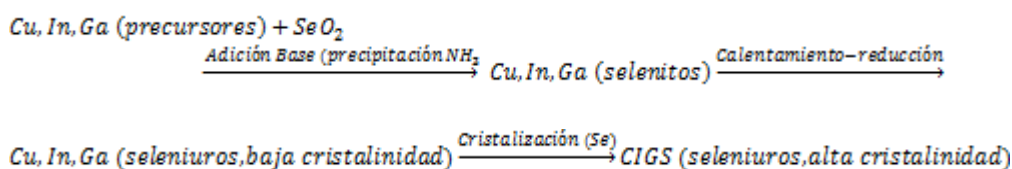
El proceso de vitrificación de las composiciones se ha llevado a cabo en un horno de fusión eléctrico tipo crisolera con crisol móvil, en atmósfera ambiente. En cada ensayo se han utilizado 300 g de muestra seca, previamente homogeneizada con molino de bolas de alúmina en seco. El ciclo térmico de tratamiento de dichas muestras ha sido de 1 hora de permanencia a 1500°C con una velocidad de subida de 20°C/minuto. Las muestras fundidas se han enfriado rápidamente al verterlas directamente sobre agua fría, provocando el correspondiente “quenching”.

A continuación, las muestras vítreas obtenidas (fritas) se han molturado en un molino de bolas de alúmina con una carga de 150 g de agua destilada, 150 g de polvo de muestra y 250 g de bolas de alúmina, para obtener un tamaño de partícula inferior a 45  $\mu\text{m}$ . La composición en forma de polvo seco se ha humectado sobre un 10% en base húmeda y se han tamizado a través de un tamiz de 500  $\mu\text{m}$  de luz de malla, con el propósito de eliminar grumos para evitar rugosidades superficiales y fisuras de las piezas. A continuación, el polvo tamizado se ha prensado con una prensa uniaxial de Nannetti a una presión de 300  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , obteniéndose probetas rectangulares que, seguidamente se han colocado en la estufa para eliminar el agua residual que han adsorbido durante la humectación.

Cada probeta prensada se ha sometido a una cocción determinada en un horno mufla tipo Nannetti, es decir, a un tiempo y a una temperatura de permanencia máxima. Así, una vez cocidas, se ha determinado el difractograma de rayos X de cada una de ellas, obteniéndose el diagrama TTT que se explica en el apartado 3.6.6.

### 3.3 SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE LA TINTA DE CIGS

En este apartado se indica el estudio realizado para la síntesis del compuesto CIGS, cuya composición nominal es:  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$ . El procedimiento experimental a seguir es el desarrollado por nuestro grupo de investigación, denominado co-precipitación acuosa de selenitos metálicos<sup>110,111,112</sup>. El esquema de las reacciones que tienen lugar durante la síntesis se indica en la Figura 18. La explicación detallada de la metodología experimental y los parámetros que afectan a la preparación del material se pueden consultar en la bibliografía citada<sup>113</sup>.



**Figura 18.** Esquema de las reacciones que tienen lugar

<sup>110</sup> Martí, R., Oliveira, L., Lyubenova, T., Todorov, T.K., Chassaing, E., Lincot, D., Carda, J., 2015. Preparation of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  photovoltaic absorbers by an aqueous metal selenite co-precipitation route. *Journal of Alloys and Compounds* 650, 907-911.

<sup>111</sup> Martí Valls, R., Stoyanova Lyubenova, T., Calvet Roures, I., Oliveira, L., Fraga Chiva, D., Carda Castelló, J.B., 2017. Easy and low-cost aqueous precipitation method to obtain  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S, Se})_4$  thin layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 161, 432-438.

<sup>112</sup> Todorov, T.K., Cordoncillo, E., Sanchez-Royo, J.F., Carda, J., Escribano, P., 2006.  $\text{CuInS}_2$  Films for Photovoltaic Applications Deposited by a Low-Cost Method. *Chemistry of Materials* 18, 3145-3150.

<sup>113</sup> Martí, R., Obtención de estructuras calcopirtia (CIGS) y kesterita (CZTS) como absorbentes para dispositivos fotovoltaicos de capa fina mediante métodos de síntesis de bajo coste, in: Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universitat Jaume I de Castelló, 2016.

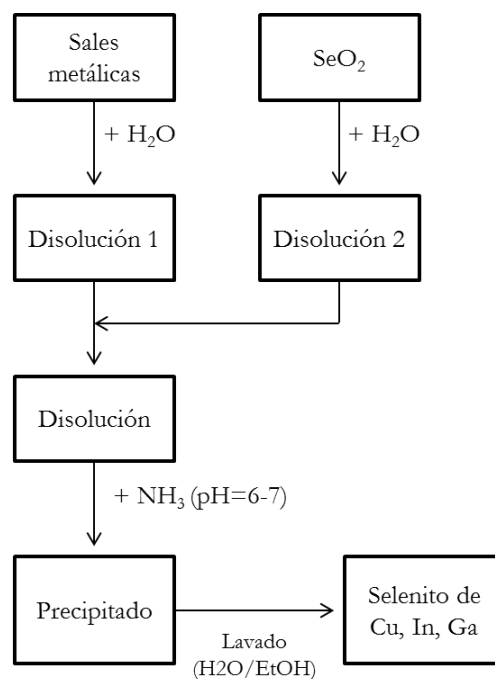
Como materiales, se ha partido de los precursores que se indican en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Reactivos utilizados para la síntesis y la preparación de la tinta de CIGS.

Precursor	Proveedor	Pureza (%)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cobre trihidratado)	Fluka	99
$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (nitrato de indio hidratado)	Aldrich	99,99
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (nitrato de galio hidratado)	Aldrich	99,99
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (TEA)	Riedel-deHaën	Puriss.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Etanol)	Scharlau	Abs.
$\text{SeO}_2$ (óxido de selenio IV)	Aldrich	99,8

Para la precipitación de los selenitos metálicos, se han preparado dos disoluciones iniciales distintas. La disolución precursora se ha obtenido disolviendo las cantidades correspondientes de las sales metálicas en 125 mL agua destilada, formando una disolución transparente azul claro. La relación molar de partida entre los metales es la siguiente:  $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga}= 0,9$  y  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}= 0,3$ . Por otro lado, se han disuelto 1,1 g (10 mmol) de dióxido de selenio en 25 mL de agua destilada, formando una disolución transparente incolora. Una vez homogeneizadas, se han mezclado las dos disoluciones para obtener la disolución de reacción. A continuación, se ha elevado el pH a 7 a través de la adición de amoníaco, resultando un precipitado de tonalidad azul-verde. Los selenitos precipitados se han filtrado y se han lavado con una mezcla de agua y etanol (relación 1/1 en volumen). Una vez lavado el precipitado, se ha secado en estufa a 60°C. En la Figura 19 se muestra el diagrama de flujo de la síntesis.

Este precipitado ya está preparado para poder preparar las tintas correspondientes para su posterior aplicación sobre los sustratos cerámicos y vitrocerámicos.



**Figura 19.** Diagrama de flujo de la síntesis vía selenitos metálicos de Cu, In y Ga.

### *3.3 Síntesis y preparación de la tinta de CIGS*

---

Para preparar las tintas, se ha utilizado etanol como medio dispersante, además de trietanolamina como agente complejante y para mejorar la mojabilidad de la tinta con el sustrato. Las tintas están constituidas de 0,1 g de precursor, 0,08 g de trietanolamina (TEA) y 0,25 g de etanol.

La tinta se ha depositado mediante el método doctor Blade (descrito en la introducción) sobre los sustratos cerámicos y vitrocerámicos a los que previamente se ha depositado una capa de molibdeno metálico. Una vez depositada la capa de CIGS sobre el soporte cerámico, se realiza un pre-tratamiento a 400°C durante 2 minutos en placa calefactora. Este proceso se repite dos veces con el fin de obtener una capa homogénea y con el espesor óptimo. Durante este pre-tratamiento estamos eliminando parte del disolvente y reduciendo parcialmente el selenito de Cu-In-Ga a seleniuro de Cu-In-Ga. El método utilizado en nuestro laboratorio, permite controlar el espesor de las capas desarrolladas a través de cinta adhesiva (espesor 20  $\mu\text{m}$ ) pegada paralelamente sobre el sustrato. Sobre este se desliza la varilla u hojas citadas anteriormente, dando lugar a la capa deseada.


### 3.4 ENSAMBLAJE DEL DISPOSITIVO SOLAR

#### 3.4.1 Deposición del contacto inferior de Mo

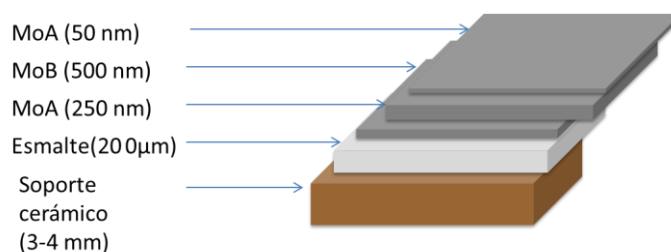
Para el diseño de las fotocélulas es necesario depositar sobre el soporte cerámico esmaltado un contacto inferior (back contact) conductor que permita la máxima extracción de carga eléctrica (máximo rendimiento). Para ello, se ha utilizado molibdeno metálico como contacto inferior en las células fotovoltaicas de tipo CIGS.

La deposición de la capa de molibdeno se ha realizado mediante la técnica de PVD, mediante un *DC magnetron sputtering (Ac450 Alliance Concepts)*, en los laboratorios del IREC, (Institut de Recerca en Energía de Catalunya). Para la deposición de la capa de Mo es necesario que el sustrato empleado permita una buena adherencia, por ello es muy importante la limpieza de la superficie esmaltada. Las condiciones utilizadas se muestran en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Parámetros tecnológicos de deposición de la capa de Mo.

	Parámetros	MoA	MoB
	T <sup>a</sup> del sustrato cerámico (�C)	25	25
	Potencia (W/cm <sup>2</sup> )	4,2	2,8
	Presión (mbar)	1,3 · 10 <sup>-3</sup>	5 · 10 <sup>-3</sup>
	Target Mo	99,99 %	99,99 %
	Vacío (mbar)	9 · 10 <sup>-7</sup>	9 · 10 <sup>-7</sup>
	Rotación (rpm)	10	10

Para una mayor optimización de esta capa conductora, se ha depositado el molibdeno en forma de tres capas (trilayer), lo que hace que presente una mayor resistencia al ataque químico. Así durante los tratamientos térmicos de selenización, este es capaz de soportar temperaturas de trabajo más elevadas y tiempos más prolongados. En la Figura 20 se muestran las características de deposición de los dos tipos de molibdeno depositados en este esquema trilayer.



**Figura 20.** Esquema del molibdeno trilayer

Se ha obtenido una capa de molibdeno de  $\sim 800$  nm que presenta una buena adhesión a la superficie del esmalte.

#### 3.4.2 Tratamiento térmico en atmosfera de selenio

Las muestras se selenizan bajo atmosfera de Se y Ar en un horno tubular de tres zonas (Figura 21). Para ello, la muestra se ubica en el interior de una “black box” (como el que se observa dentro del tubo de cuarzo en la Figura 21) junto con 0,1 g de Se elemental en polvo. El ciclo térmico aplicado corresponde con el de una velocidad de calentamiento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$  hasta una temperatura máxima de  $525^{\circ}\text{C}$ . Se mantiene durante 45 minutos a máxima temperatura. La presión de argón final en el tratamiento es de 1 bar.





**Figura 21.** Horno tubular de tres zonas disponible en el IREC.

### 3.4.3 Deposición capa “buffer”

Antes de depositar la capa de CdS se realiza un ataque químico con el fin de eliminar las fases secundarias que se hayan formado. A esta técnica se denomina “etching”. Para ello se ha realizado el etching con KCN para eliminar las fases secundarias de seleniuro de cobre. La técnica de deposición mediante baño químico (en inglés *Chemical bath deposition* “CBD”) es un método muy económico, sencillo y de fácil obtención de sulfuros metálicos semiconductores con propiedades eléctricas, estructurales y ópticas apropiadas para ser usados en dispositivos solares. La deposición se lleva a cabo a partir de disoluciones acuosas de los precursores con la ayuda de un agente complejante.

El proceso consta de los siguientes pasos:

- i. Equilibrio entre el agua y el agente complejante
- ii. Formación/disociación de los complejos metálicos  $[M(L)_i]2^{-ik}$  donde L indica la presencia de uno o más ligandos
- iii. Hidrolisis de la fuente de calcogenuro
- iv. Formación del sólido

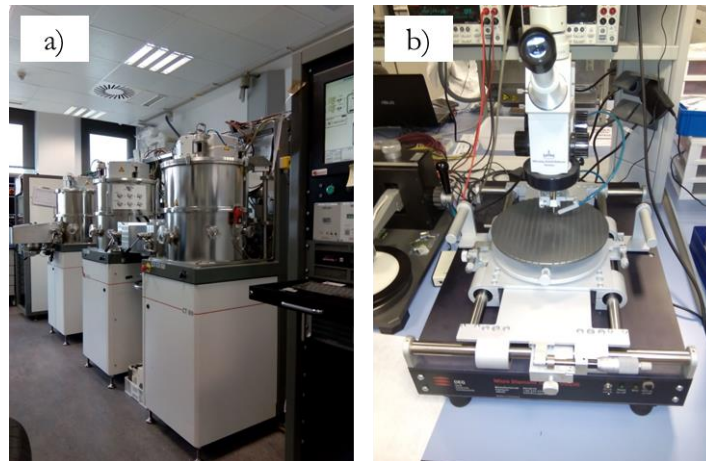
La capa de CdS se ha obtenido mediante la técnica de CBD utilizando tiourea como fuente de azufre y sulfato de cadmio como fuente de cadmio. En la Figura 22 se muestra un ejemplo de deposición de CdS mediante CBD. Las condiciones de deposición han sido las siguientes:  $T = 70^\circ\text{C}$ ,  $t = 5$  min. Se ha obtenido un espesor de capa de 50 nm.



**Figura 22.** Ejemplo de deposición de CdS mediante CBD realizado en los laboratorios del IREC.

#### 3.4.4 Deposición capas ventana

Después de la capa de CdS se deposita una capa de i-ZnO (50 nm) mediante pulverización catódica DC-magnetron sputtering. Las células fotovoltaicas se completan con una capa de óxido conductor transparente (TCO), en este caso se ha utilizado el óxido mixto de indio estaño (ITO) (400 nm,  $R_{sheet}=25 \Omega/sq$ ) depositado mediante DC-magnetron sputtering. (Figura 23a) que se encuentra en los laboratorios del IREC. Para la caracterización optoelectrónica, se han marcado mecánicamente mini-células de  $3 \times 3 mm^2$ , utilizando una punta de micro-diamante (MR200 OEG). En la Figura 23b se observan el equipo de marcado mecánico disponible en el IREC (Barcelona).



**Figura 23.** a) Sputtering utilizado para el depósito de las capas ventana y b) Equipo para marcar mecánicamente las mini-celdillas de  $3 \times 3 mm^2$

### 3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para la caracterización de las muestras obtenidas, tanto en masa, como en capa, se han utilizado diversas técnicas de caracterización cuya breve descripción y parámetros empleados se indican a continuación.

#### 3.5.1 Análisis térmico (ATD/TG)

Esta técnica se ha utilizado para caracterizar las composiciones formuladas de los soportes de naturaleza vitrocerámica. El análisis térmico se ha llevado a cabo mediante un equipo simultáneo TGA/SDTA Mettler Toledo modelo TGA/SDTA851e/LF/1600. En la Figura 24, se muestra el equipo utilizado. Para ello, se ha pesado entre 10 y 20 mg de muestra y se ha introducido en el equipo de medida. Se ha trabajado en atmosfera ambiental y se ha programado un ciclo térmico desde 50°C hasta 1150°C. La velocidad de calentamiento ha sido de 10°C/minuto.



**Figura 24.** Imagen del equipo empleado para el análisis ATD/TG.

### **3.5.2 Dilatometría**

Esta técnica, al igual que la anterior, se ha utilizado para caracterizar las composiciones formuladas de los soportes de naturaleza vitrocerámica. Para los ensayos de dilatometría se ha utilizado un dilatómetro Bähr modelo DIL 801L, siendo las condiciones de trabajo llevadas a cabo, la confección de una probeta a la que se aplica un ciclo de cocción desde 30°C hasta 800°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto pasando luego a un enfriamiento libre. El propio equipo registra las contracciones/dilataciones que ha sufrido la probeta durante el calentamiento. En cerámica, se expresa la dilatación lineal en forma de coeficiente lineal obtenido entre dos temperaturas, siendo sus unidades 1/K.

### **3.5.3 Difracción de rayos X en polvo (DRX)**

La caracterización estructural de los materiales en este trabajo se ha realizado a través de un difractómetro de rayos X en polvo, mediante un equipo Bruker-AXS modelo D4 Endeavor (ver Figura 25), con una geometría Bragg-Bretano, provisto de cátodo de cobre ( $\lambda=1.54180 \text{ \AA}$ ), filtro de níquel y monocromador de grafito. Las medidas se han llevado a cabo con voltaje de 40kV y 20mA, en el intervalo de 10 a 80°/2 $\theta$  con un paso de 0.05°/2 $\theta$  y con un tiempo de recogida de los impulsos de 2s.



**Figura 25.** Difractometro de rayos X Bruker-AXS D4 Endeavor.

Las muestras se han acondicionado en unos casos en forma de polvo distribuido al azar (caso de las muestras cerámicas) y por otra parte, también se han analizado el compuesto de CIGS en forma de capa.

#### **3.5.4 Espectroscopia de Fluorescencia de rayos X (FRX)**

La espectroscopia de FRX se ha utilizado para analizar:

- Los residuos/materias primas utilizadas en la formulación de soportes arcillosos de gres porcelánico y soportes vitrocerámicos.
- Las composiciones formuladas en los apartados 3.1 y 3.2.
- La composición de la capa CIGS depositada sobre el soporte cerámico.

El análisis composicional de los materiales cerámicos preparados en este trabajo se ha realizado a través de un espectrómetro FRX de Bruker, modelo S4 Pioneer (Figura 26), previamente calibrado con el patrón correspondiente en cada caso. Las muestras cerámicas se han preparado en forma de perlas, utilizando como material fundente tetraborato de litio.



**Figura 26.** Espectrómetro secuencial de rayos X por dispersión de onda Bruker S4 Pioneer.

También se han analizado con las capas de CIGS sintetizadas, a través de un equipo *wavelength dispersive X-ray fluorescence* (WDXRF) modelo XDV-SD Helmut Fischer GmbH (Realizado en el Instituto de Ciencia de los Materiales, “Jaume Almela” del CSIC, en Barcelona). Las condiciones de medida utilizadas se presentan en la Tabla 12.

**Tabla 12.** Condiciones experimentales de trabajo.

Numero de medidas	150
Tiempo	100 s
kV	50
mA	0,173
Target	W
Filtro	Al(1000)

Además, también se ha realizado un estudio del espesor de capa. Los resultados se han obtenido haciendo un “mapping” de 15x10 puntos (150 mediciones) abarcando gran parte de la capa CIGS. En cada punto se adquiere un espectro y se evalúa.

### 3.5.5 Microscopia de electrónica de barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido se ha utilizado para analizar tanto las muestras cerámicas como las propias capas del dispositivo fotovoltaico desarrollado.

La caracterización morfológica y microanalítica de los materiales en este trabajo se ha realizado a través de un microscopio JEOL 7001F, de emisión de campo (“Field Emission”), equipado con espectrómetro EDX y también con otro detector de dispersión de longitudes de onda (EDL). Para el análisis de los resultados se ha usado software INCA 350 Oxford. En la Figura 27 se muestra la imagen del equipo utilizado.



**Figura 27.** Microscopio electrónico de barrido JEOL 7001F.

Las muestras se han acondicionado sobre un portamuestras y a su vez, se ha depositado una capa conductora de Platino.

Las condiciones de trabajo han sido de un voltaje de aceleración de 20kV, con una intensidad de corriente de 10mA, utilizando como fuente de electrones primarios un cristal de hexaboruro de lantano. Las imágenes se han obtenido a



través de dos tipos de detectores: un detector de electrones secundarios (SE) y otro detector de electrones retrodispersados (QPSD).

### **3.5.6 Microscopia de fuerza atómica (MFA)**

Las caracterizaciones se han llevado a cabo con un equipo JSPM-5200 JEOL Scanning Probe Microscope operando en modo contacto, que se dispone en el Servicio Central de Instrumentación Científica de la propia Universitat Jaume I (Figura 28).



**Figura 28.** Microscopio de fuerza atómica JEOL JSPM.

Las medidas se han realizado directamente sobre las superficies de las plaquetas cerámicas esmaltadas.

### **3.5.7 Microscopia de calefacción**

La microscopia de calefacción se ha llevado a cabo para estudiar el comportamiento del vidrio procedente del reciclaje y de los feldespatos sódico-potásicos (apartado 4.2.1.1).

La variación dimensional y de viscosidad de una muestra al aplicarle un ciclo térmico se ha realizado a través del microscopio de calefacción. Para ello, se han preparado probetas compactas de la muestra en forma de cilindro de 3 mm de altura y 1,8 mm de diámetro. A continuación, se introduce la probeta en un portamuestras de alúmina en el interior del horno del microscopio de calentamiento. Una cámara de video es la encargada de registrar los cambios en la morfología que sufre la probeta al aplicarle el ciclo térmico. El ciclo térmico aplicado ha sido de  $T=1200^{\circ}\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $30^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ .

#### 3.5.8 Espectrofotometría Ultra-Violeta/Visible/Infrarroja (UV/Vis-NIR)

Las capas de CIGS sintetizadas, se han analizado a través de esta técnica espectrofotométrica de cara a obtener los valores del GAP. Para ello, se ha utilizado un espectrofotómetro Cary 500 UV-Vis-NIR. El rango de longitudes de onda estudiado ha variado entre 400 nm hasta 1200 nm.

Para obtener el band gap de un semiconductor se ha utilizado la relación de Tauc<sup>114</sup>, la cual se obtiene al suponer que la parte central en los bordes de las bandas de conducción y la de valencia es parabólica:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

---

<sup>114</sup> Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A., 1966. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica status solidi b* 15, 627-637.

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia de la radiación incidente ( $\nu = c/\lambda$ ) y  $A$  es una constante de proporcionalidad. El coeficiente de absorción se determina por la fórmula:

$$\alpha = \frac{\ln I_0/I}{t}$$

Donde  $I_0$  e  $I$  son las intensidades de la radiación incidente y transmitida respectivamente, y  $t$  es el grosor de la capa determinada por microscopia electrónica de barrido.

El valor de la energía del band GAP se obtiene realizando una gráfica  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$ . La extrapolación de la línea recta tangente a la curva generada en la gráfica hasta que corte en el eje de las x ( $(\alpha h\nu)^2=0$ ) da el valor de la energía de band GAP (ecuación de Tauc).

### 3.5.9 Medida de los parámetros eléctricos

Para medir las propiedades eléctricas de las celdas fotovoltaicas se ha utilizado un simulador solar (Sun 3000 class AAA, Abet Technology) en condiciones estándar de iluminación AM 1.5 and 100 mW/cm<sup>2</sup>, dicho equipo se encuentra en los laboratorios del IREC en Barcelona (ver Figura 29). Los parámetros eléctricos se obtienen a partir de las medidas de celdillas de 3x3 mm<sup>2</sup> marcadas manualmente sobre la capa del material absorbente (capa de CIGS) obtenida. Los parámetros de Intensidad (I) frente al Voltaje (V) adquiridos, son recojidos y tratados a través del correspondiente software, el cual, a partir de los mismos extrae los valores de eficiencia ( $\eta$ ), voltaje a circuito abierto ( $V_{OC}$ ), corriente en cortocircuito ( $J_{SC}$ ), factor de llenado (FF) y las diversas resistencias  $R_S$  y  $R_{SH}$  (obtenidas a partir de medidas de corriente oscura).



**Figura 29.** Simulador solar Sun 3000 class AAA.

### 3.6 OTRAS TÉCNICAS UTILIZADAS PARA ESTUDIAR EL COMPORTAMIENTO DE LAS PASTAS CERÁMICAS

En este apartado, se van a mostrar las técnicas utilizadas para estudiar el comportamiento de los materiales cerámicos y vitrocerámicos.

#### 3.6.1 DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA MECÁNICA

Para determinar la resistencia mecánica de las muestras cerámica se utiliza el Flexómetro de tres apoyos, que se muestra en la Figura 30. La resistencia mecánica de las piezas cerámicas se obtiene como resultado de aplicar la siguiente fórmula:

$$RMCA \left( \frac{N}{mm^2} \right) = \frac{3}{2} \frac{F_{m\acute{a}x}(N) \cdot L_{apoyos}(mm)}{E_{espesor}^2(mm) \cdot a_{anchura}(mm)}$$

Para realizar la medida, se han preparado probetas de 10x10 cm<sup>2</sup>. Para una pasta de gres porcelánico, los valores de resistencia mecánica a la flexotracción son de aproximadamente de 250kg/cm<sup>2</sup>.



**Figura 30.** Flexómetro de tres apoyos.

### **3.6.2 DETERMINACIÓN DE LA PLASTICIDAD DE LAS PASTAS CERÁMICAS. MÉTODO DE PFEFFERKON**

Una de las características de las arcillas es la propiedad de la plasticidad. En función de ella se caracterizan las distintas tipologías de las mismas. Así, las arcillas muy plásticas (tipo bentonitas como la montmorillonita), no son adecuadas para formular este tipo de pastas cerámicas ya que no pueden ser conformadas con ellas por sistemas de prensado. Además, de necesitar un alto contenido de agentes defloculantes (tipo silicato sódico) que encarecen la producción. Para ello, se han utilizado para este trabajo, las arcillas denominadas caoliníticas, que son menos plásticas, pero suficientes para presentar una adecuada resistencia mecánica en verde y en seco.

Por todo ello, la determinación de la plasticidad es un parámetro de alto interés industrial. El método utilizado es el método de Pfefferkon, el cual considera que el índice de plasticidad de una arcilla es el porcentaje de contenido de agua para el que la muestra experimenta una compresión del 30% respecto a su altura inicial, tras aplicarle una fuerza constante. El ensayo se realiza con distintos grados de humedad, de forma que se obtienen diferentes valores de compresión. La compresión de la probeta se determina como el cociente entre la altura inicial de la probeta y la altura de la probeta tras el ensayo (“a”).

### **3.6.3 DETERMINACIÓN DE LA CONTRACCIÓN LINEAL Y LA ABSORCIÓN DE AGUA EN LAS PASTAS CERÁMICAS. DIAGRAMAS DE GRESIFICACIÓN**

La metodología seguida, se basa en prensar las piezas a una presión de prensado de 360kg/cm<sup>2</sup>, presentando una densidad aparente de 2,056 g/cm<sup>3</sup>. Se han medido la longitud inicial de las probetas secas y finalmente se han tratado térmicamente (en un horno tipo mufla) a las distintas temperaturas que conforman el diagrama de gresificación (generalmente entre 1150°C y 1220°C). Para obtener la contracción lineal en porcentaje (% C.L.), a cada rango de temperaturas se ha medido la longitud de las probetas cocidas y se aplica la siguiente formula:

$$\% C.L. = \frac{L_{inicial} - L_{final}}{L_{inicial}} \cdot 100$$

Para obtener el porcentaje de absorción de agua (% A.a.), se han pesado las probetas cocidas y secas (Masa<sub>inicial</sub>) antes de introducirlas en un equipo

### *3.6. Otras técnicas utilizadas para estudiar el comportamiento de las pastas cerámicas*

---

denominado deprimómetro, donde además de calentar dichas probetas en un baño térmico de agua caliente, se provoca una depresión (vacío) para forzar la absorción de agua a través de los poros que presentan las probetas. Luego se pesan las probetas húmedas ( $M_{\text{final}}$ ) y se aplica la siguiente fórmula:

$$\% A. a. = \frac{M_{\text{inicial}} - M_{\text{final}}}{M_{\text{inicial}}} \cdot 100$$



#### **3.6.4 TÉCNICAS DE MEDIDA DE TAMAÑO DE PARTÍCULA**

Esta técnica se ha llevado a cabo en las muestras de residuos de vidrio y cenizas del apartado 4.3. Para determinar el tamaño de partícula se ha utilizado un equipo de difracción laser Beckman Coulter (Figura 31). La medida se ha realizado, añadiendo entre 3 o 4 g en polvo de la muestra en el recipiente de medida del equipo. Los datos se han procesado con el software LS particle size analyzer.



**Figura 31.** Equipo de medida del tamaño de partícula.

#### **3.6.5 Análisis elemental**

El análisis elemental ha permitido la determinación de N, C, H y S en las muestras de residuos industriales utilizados para la formulación de los soportes vitrocerámicos (apartado 4.3). Esta determinación se ha realizado mediante la combustión de la muestra dentro de un horno a temperatura elevada. Se ha utilizado el equipo CHN Euro modelo EA 3000.

### 3.6.6 DIAGRAMAS DE TRANSFORMACIÓN-TIEMPO-TEMPERATURA (TTT)

Las probetas conformadas por prensado han sido sometidas al ciclo térmico de cocción en un horno mufla (marca Nannetti) que se especifica en la Tabla 13, en el que se ha ido variando la temperatura máxima alcanzada (T. máx.) y el tiempo de permanencia, para obtener los distintos puntos del diagrama TTT. Las temperaturas ensayadas abarcan el intervalo comprendido entre 700°C y 1000°C, mientras que el tiempo ensayado ha variado desde los 30 minutos hasta las 10 horas. El difractograma de rayos X de cada probeta ha dado lugar al diagrama TTT, donde se delimitan las zonas óptimas para obtener cristalizaciones o fases amorfas, modificando el tiempo y/o la temperatura.

**Tabla 13.** Ciclo del horno mufla para la elaboración del diagrama TTT.

Paso	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Velocidad calentamiento o enfriamiento (°C/min)
1	30	550	30
2	550	550	0
3	550	T máx.	30
4	T. máx	T máx	-
5	T. máx.	30	30

### **3.7 REFERENCIAS DE LOS SOPORTES ESTUDIADOS**

Los soportes cerámicos y vitrocerámicos que se han utilizado en la tesis doctoral se resumen a continuación:

- **Laminados cerámicos esmaltados proporcionados por el grupo empresarial Torrecid.** Se van a estudiar y caracterizar soportes de gres procelánico variando la composición de elementos alcalinos en el esmalte, con el fin de comprobar la influencia de su composición sobre el dispositivo solar de CIGS. A estas muestras las vamos a referenciar TR1, TR2, TR3, TR4, TR5, TR6, TR7 y TR8.

Además, también se ha estudiado el comportamiento de dos soportes cerámicos con esmaltes conductores en base a Ag (referenciada como TR9), y Au (referenciada como TR10) proporcionados por el grupo Torrecid. Sobre estos esmaltes se ha aplicado directamente la capa de CIGS (no se ha aplicado el contacto metálico de Mo) y se han estudiado tratamientos térmicos de selenización a  $T = 200^{\circ}\text{C}$ ,  $350^{\circ}\text{C}$ ,  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $450^{\circ}\text{C}$  y  $500^{\circ}\text{C}$ .

Por último, se ha estudiado el comportamiento de una tinta de  $\text{MoO}_3$  aplicada sobre un soporte cerámico esmaltado (referenciado como TR11) proporcionado por el grupo Torrecid. De esta manera se han estudiado diversos tratamientos térmicos (en atmósfera reductora) con el fin de obtener una capa conductora.

- **Laminados de gres porcelánico esmaltados desarrollados a partir de la introducción de residuos en su composición.** Se han ensayado diferentes composiciones denominadas como M0, M5, M10, M15 y M20 en base a la adición de porcentajes crecientes de vidrio reciclado (hasta llegar a un 20% de vidrio reciclado).
- **Soportes vitrocerámicos.** Se han formulado 2 composiciones denominadas A y B a partir de la introducción de residuos de vidrio reciclado y de cenizas procedentes de una central térmica.

# **CAPÍTULO 4**

## Resultados y discusión

---



## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 CÉLULAS CIGS SOBRE LAMINADOS DE GRES PORCELÁNICO

#### 4.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE ARCILLOSO

En este apartado se van a presentar los resultados obtenidos en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos sobre soportes de laminados cerámicos proporcionados por el grupo Torrecid.

Los resultados del análisis químico del soporte, obtenidos mediante FRX, se indican en la Tabla 14. A través de los mismos, se destaca los altos contenidos de Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentes en la pasta), propio de arcillas tipo caoliníticas (fórmula de la caolinita:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ya que a mayor cantidad de alúmina permite mejorar el grado de gresificación o sinterización (característico de las arcillas caoliníticas, como son las arcillas de Ucrania, que actualmente importa el sector cerámico para la producción de soportes altamente gresificados, como es el gres porcelánico) y a su vez, permiten mejorar también la estabilidad dimensional de las pastas cerámicas, evitando las deformaciones pirolásticas. Por otra parte, también hay que resaltar a la vista de los análisis, la baja proporción de elementos que pueden desarrollar coloraciones a la pasta cerámica formulada, como pueden ser la presencia del óxido de titanio y el óxido de hierro.

Si bien es importante obtener pastas cerámicas no coloreadas (blancas), por sus características estéticas, para los objetivos de esta tesis es también más importante evitar las interferencias que pueden dar estos compuestos por la

posibilidad de que pueden migrar hacia las capas superiores y por lo tanto, ser perjudiciales para el funcionamiento de la fotocélula<sup>115,116</sup>.

**Tabla 14.** Análisis químico del soporte arcilloso (% en peso).

Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PPC*	SUM*
4.33	0.48	19.15	68.78	0.10	1.32	0.68	0.67	0.65	3.84	100

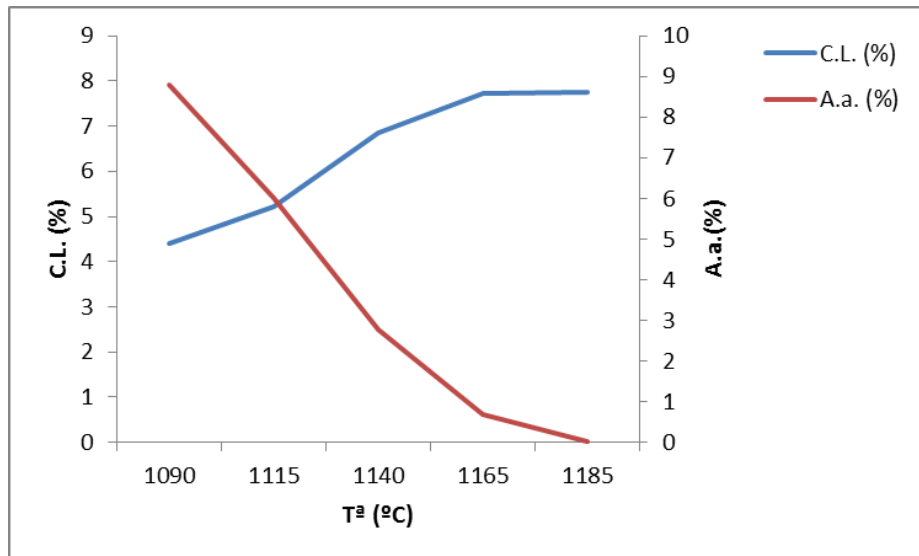
\*PPC: la pérdida por calcinación es la cantidad de materia que se pierde al calcar una sustancia, en ella entra tanto la materia orgánica, como el agua de cristalización, también agua físicamente adsorbida y sulfuros. \*SUM: es la suma de los porcentajes de todos los elementos y de la pérdida por calcinación.

En la Figura 32 se puede observar el diagrama de gresificación correspondiente a la muestra del soporte de gres porcelánico. Como se puede observar en dicha figura, a temperaturas superiores a 1165°C presenta valores de contracción lineal (C.L.), de 7,73 % y a su vez, valores de absorción de agua (A.A.) de 0,67 %. Los valores de contracción casi se mantienen constantes hasta 1190°C, mientras que el % de absorción de agua va disminuyendo hasta valores de 0,06%. Este comportamiento nos indica el alto grado de sinterización alcanzado, sin que se produzcan alteraciones dimensionales de la pasta cerámica.

<sup>115</sup> Sim, J.-K., Lee, S.-K., Kim, J.-S., Jeong, K.-U., Ahn, H.-K., Lee, C.-R., 2016. Efficiency enhancement of CIGS compound solar cell fabricated using homomorphic thin Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diffusion barrier formed on stainless steel substrate. Applied Surface Science 389, 645-650.

<sup>116</sup> Li, Zhang, Huang, Yuan, Tang, Investigation on the performance of Mo<sub>2</sub>N thin film as barrier layer against Fe in the flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on stainless steel substrates.





**Figura 32.** Diagrama de gresificación de la pasta cerámica estudiada

Los resultados de las medidas de resistencia a la flexión de piezas cocidas a 1185°C, da como resultado unos valores alrededor de 57 N/mm<sup>2</sup>. Dicho valor está de acuerdo con los valores que marca la norma UNE-EN-ISO 10545-4.

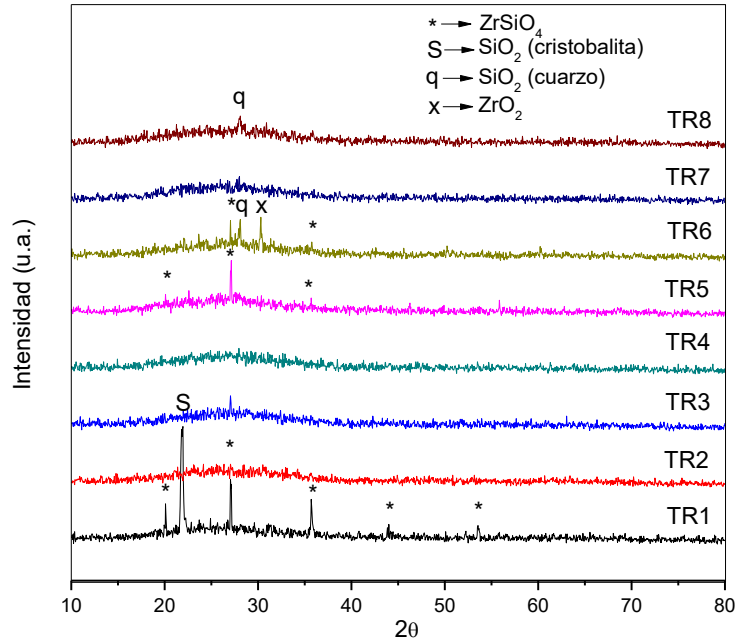
#### 4.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS ESMALTES

Los datos del contenido de Na y K presentes en los esmaltes preparados para mejorar el dispositivo fotovoltaico, proporcionados por la empresa Grupo Torrecid, se indican en la Tabla 15.

**Tabla 15.** Datos de los contenidos de Na y K en los esmaltes preparados por Grupo Torrecid (% en peso).

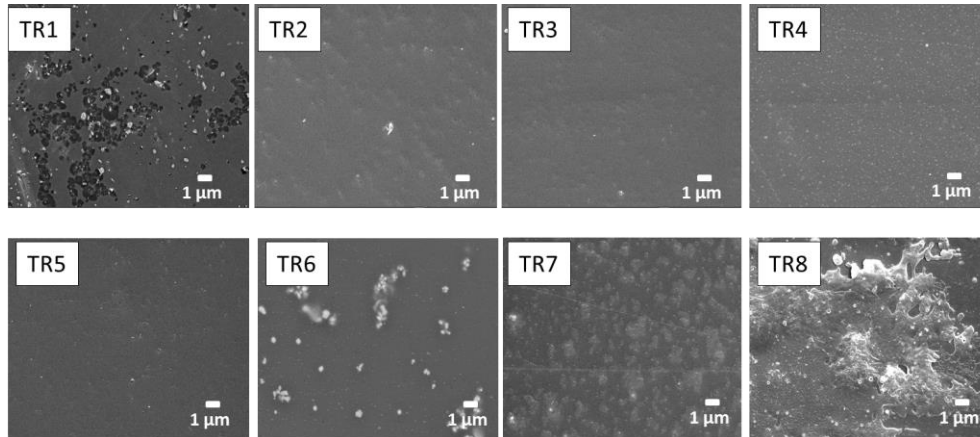
	TR1	TR2	TR3	TR4	TR5	TR6	TR7	TR8
Na	1,0	2,0	4,0	2,0	4,0	6,0	4,6	6,6
K	1,0	4,6	3,2	4,2	3,6	2,2	3,2	2,2

En la Figura 33 se muestran los difractogramas DRX obtenidos de los esmaltes. En todos ellos se puede observar que todas las muestras presentan un elevado grado de componente amorfa. Los picos que se observan en la muestra TR1 corresponden a la fase  $\text{ZrSiO}_4$  (JCPDS 012-0251) y a la fase de cristobalita,  $\text{SiO}_2$  (JCPDS 01-076-0940). Las muestras TR2, TR3, TR4 y TR7 son totalmente amorfas. La muestra TR5 presenta picos que se pueden corresponder con pequeñas cristalizaciones de la fase  $\text{ZrSiO}_4$  (JCPDS 012-0251). Por su parte, la muestra TR6 también presenta picos que se pueden asignar a la fase  $\text{ZrSiO}_4$  (JCPDS 012-0251). Además también se observan un pico a  $2\theta = 28,02^\circ$  que puede corresponderse con la fase cuarzo,  $\alpha\text{-SiO}_2$  (JCPDS 01-083-0541) y un pico a  $2\theta = 30,29^\circ$  que se puede asignar a la fase  $\text{ZrO}_2$  (JCPDS 01-088-1007). Por último, en la muestra TR8 se observa la presencia de un pico a  $2\theta = 28,92^\circ$  correspondiente a la fase de cuarzo,  $\alpha\text{-SiO}_2$  (JCPDS 01-083-0541).



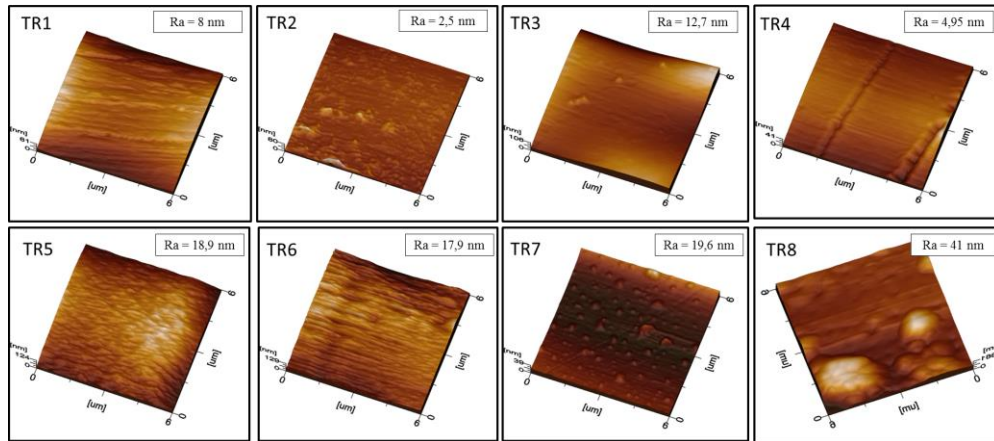
**Figura 33.** Resultado de DRX de los esmaltes.

En la Figura 34 se observan las micrografías mediante microscopía electrónica de barrido, MEB, de la superficie de los esmaltes preparados. En general todas las muestras presentan una morfología superficial con ausencia de grietas y poros, “pinholes”. La muestra TR1 presenta cristalizaciones en la superficie lo cual está de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X. En las muestras TR6, TR7 y TR8 también se observan pequeñas cristalizaciones en la superficie, lo que provocará una mayor rugosidad en las mismas. Por último, las muestras TR2, TR3, TR4 y TR5 presentan una morfología superficial prácticamente lisa sin la presencia de cristalizaciones.



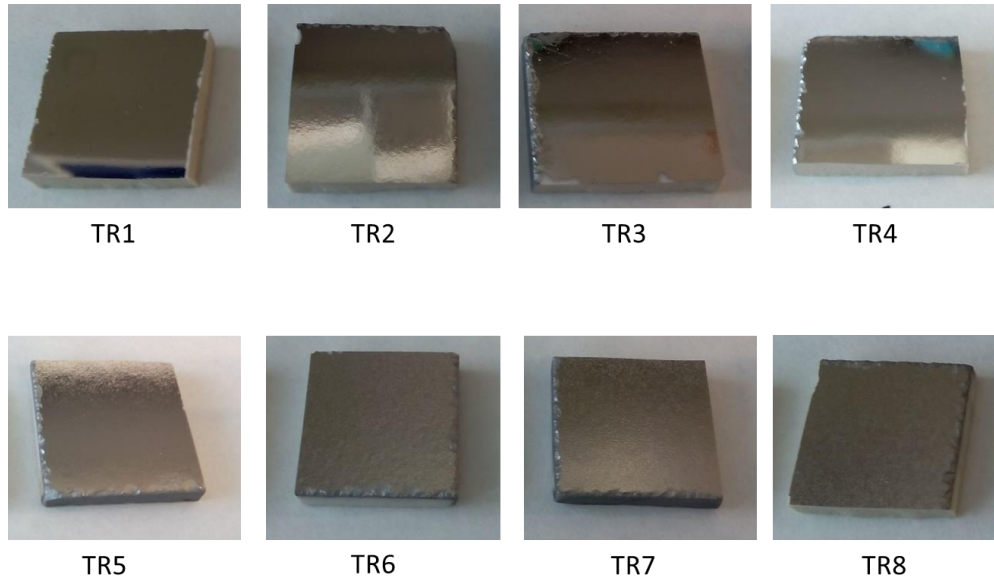
**Figura 34.** Micrografías MEB de la superficie esmaltada de los laminados cerámicos (imagen obtenida a través del detector de electrones secundarios).

Por otra parte, también se ha estudiado la superficie de los esmaltes a través del microscopio de fuerza atómica (MFA) como se muestra en la Figura 35. Se observa como la rugosidad va aumentando a la vez que aumenta el contenido de elementos alcalinos en la composición del esmalte. Así, las muestras TR5, TR6, TR7 y TR8 son las que tiene un mayor contenido de ellos y a la vez las que presentan mayor rugosidad superficial. Por su parte las muestras TR1, TR2, TR3 y TR4 presentan una baja rugosidad superficial, con valores de rugosidad media ( $R_a$ ) que están por debajo de los 12 nm.



**Figura 35.** Imágenes del MFA de los esmaltes estudiados.

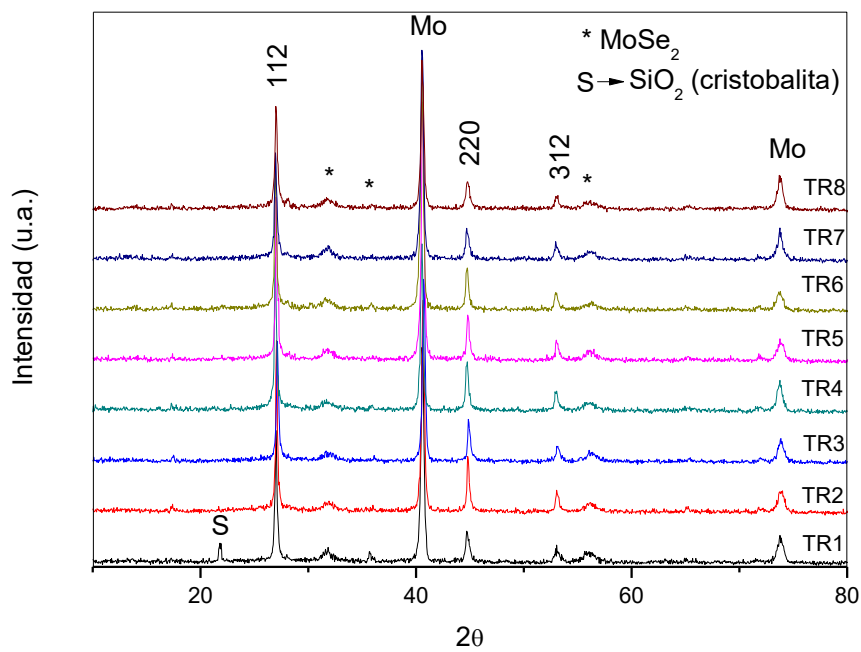
En la Figura 36 se muestran las imágenes de las muestras después de la deposición de la capa conductora de Mo, mediante la técnica de PVD. En dichas superficies se ha analizado la conductividad eléctrica a través de la medida de la resistividad laminar. Para ello, se ha utilizado un equipo de cuatro puntas, obteniéndose un valor medio de 0,4 Ohm/cuadro en todos los casos. Si comparamos este valor con el obtenido sobre esta misma capa de Mo pero depositada en un soporte de referencia de vidrio, este último da un valor de 0,22 Ohm/cuadro, lo cual nos indica que se alcanzan también valores bajos de resistencia laminar. Por lo tanto, indica que los soportes cerámicos esmaltados y posteriormente recubiertos con Mo, presentan las propiedades eléctricas y de adhesión adecuadas para su uso en esta tecnología de células solares de capas.



**Figura 36.** Muestras cerámicas esmaltadas y posteriormente recubiertas con la capa de Mo.

#### **4.1.3 ENSAMBLAJE Y CARACTERIZACIÓN DEL DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO**

La caracterización estructural se ha llevado a cabo en todas las muestras, después de la deposición de la capa de CIGS y posterior tratamiento térmico, a través de la DRX (ver Figura 37). Los resultados muestran la formación de la fase deseada de  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}, \text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$  (JCPDS 35-1102) en todas ellas. Por otra parte, también está presente el pico del contacto inferior de Mo (JCPDS 42-1120) y la de  $\text{MoSe}_2$  (JCPDS 20-0757), esta última se forma durante el proceso de selenización. En la muestra TR1, también se detecta la fase  $\text{SiO}_2$  cristobalita (JCPDS 01-076-0940) procedente del soporte en concordancia con los resultados de la Figura 33, pues es la muestra con mayor cristalinidad.



**Figura 37.** DRX de la capa de CIGS sobre los distintos sustratos cerámicos estudiados.

En la Figura 38 se muestran las micrografías de la sección transversal de las células solares completas. Se observa la formación de capas densas y bien adheridas entre sí. En las imágenes también se evidencia la ausencia de agujeros y grietas, lo cual nos da una idea del buen acoplamiento entre los diferentes coeficientes de dilatación del soporte cerámico (soporte arcilloso + esmalte), Mo y CIGS. En cuanto a la morfología del compuesto CIGS, se observan cristales no muy grandes. Este resultado concuerda con los obtenidos por DRX. La falta de grandes cristales podría ser debido a la utilización de una tinta basada en aminas. Según la bibliografía, se constata que estos compuestos

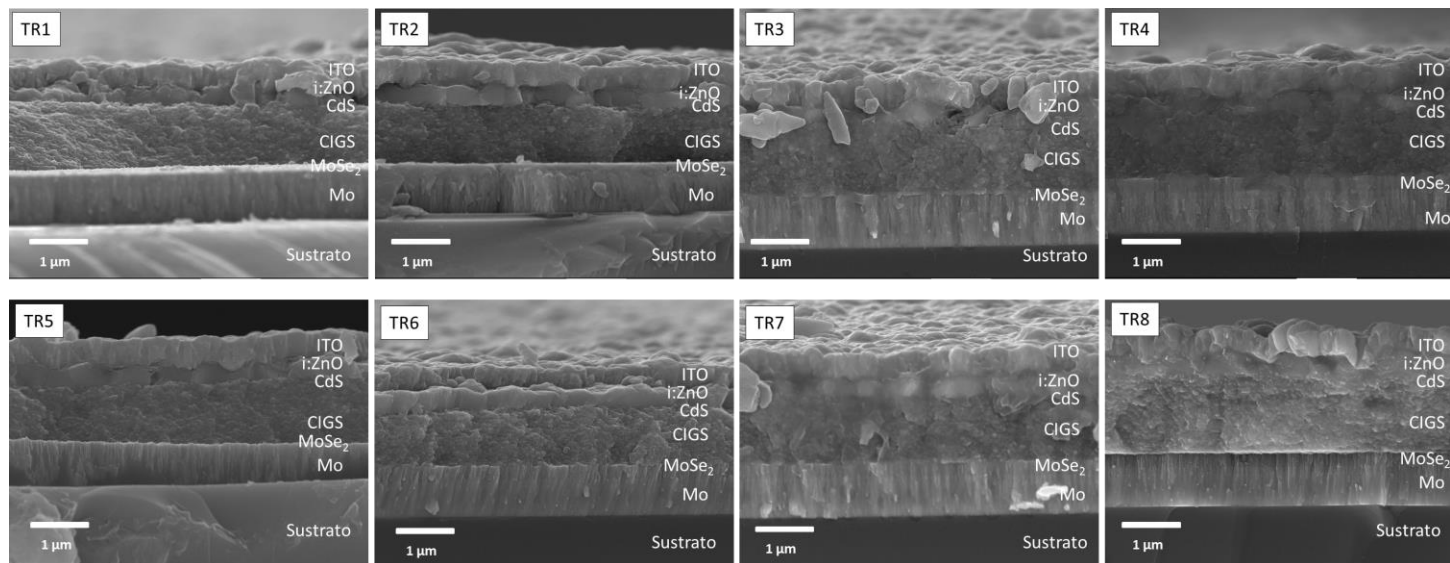


pueden inhibir el crecimiento de los cristales<sup>117</sup>. Sin embargo, la utilización de las aminas es esencial en esta metodología seguida ya que permiten mejorar el proceso de reducción y la formación de la fase  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$ . Por último, resaltar que el espesor de la capa de CIGS después del tratamiento térmico es de aproximadamente  $1,5\ \mu\text{m}$  lo cual está dentro del rango de espesores ( $1,5\text{-}2\ \mu\text{m}$ ) para este tipo de dispositivos. Además, se observa la formación de la interfase de  $\text{MoSe}_2$ . En este caso, no se muestra ninguna evidencia de que el espesor de esta capa varíe según el soporte utilizado. Se observa un espesor de alrededor de  $220\ \text{nm}$  en casi todas las células.

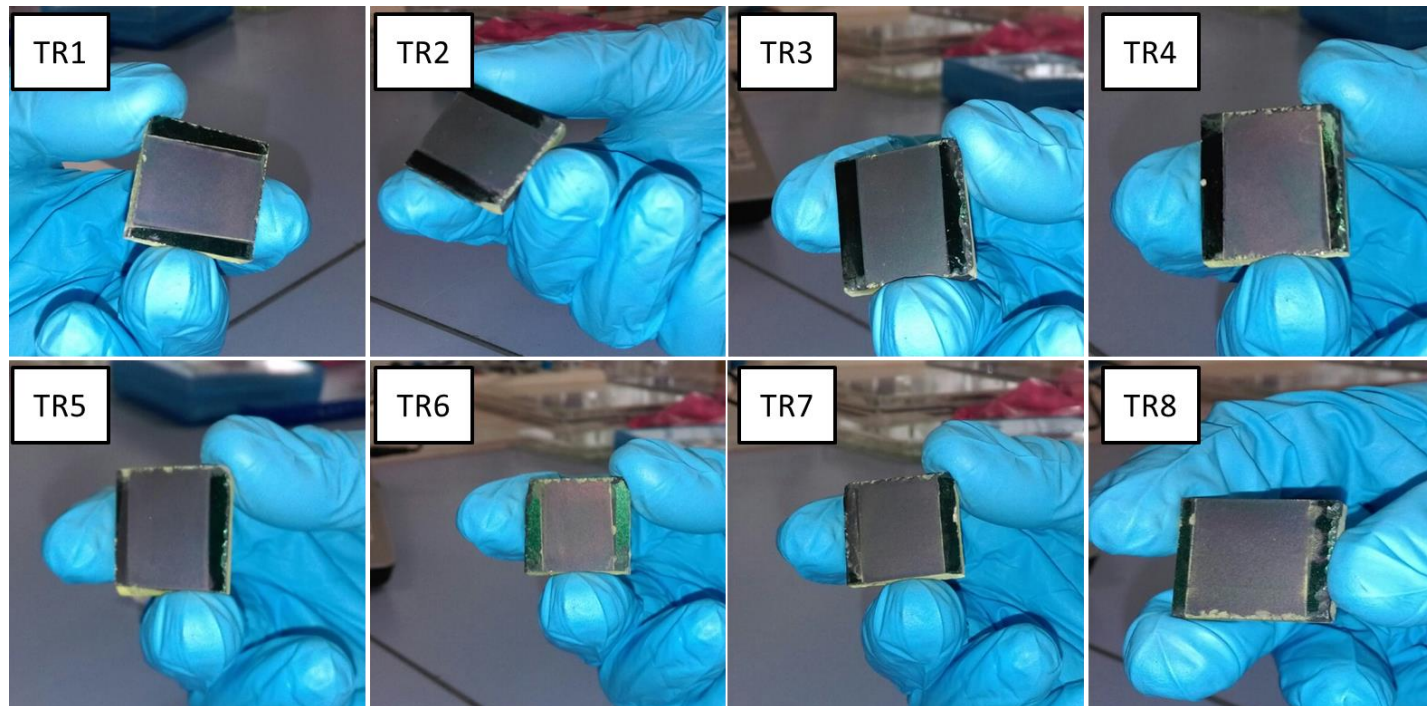
---

<sup>117</sup> Lee, D., Yong, K., 2013. Non-vacuum deposition of CIGS absorber films for low-cost thin film solar cells. *Korean Journal of Chemical Engineering* 30, 1347-1358.

#### 4.1 Células CIGS sobre laminados cerámicos



**Figura 38.** Micrografías MEB de la sección transversal de las baldosas cerámicas fotovoltaicas.



**Figura 39.** Foto de las celdas fotovoltaicas fabricadas sobre los soportes cerámicos.

Se ha seleccionado la muestra TR5 que es la que presenta mejores resultados fotovoltaicos (ver Tabla 17) para continuar con un estudio más detallado de la misma. Para ello, se ha estudiado la composición elemental (FRX y EDX), el espesor de la capa de CIGS, la difusión de Na y K y el cálculo del band gap.

En la Tabla 16 se muestran los valores promedio obtenidos mediante FRX para la composición del compuesto CIGS después del tratamiento térmico. Se han comparado los resultados obtenidos con los valores nominales (en % peso) que debería tener la muestra según la composición teórica de partida  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ . A partir de estos valores, se observa una cantidad de selenio ligeramente más elevada que en la composición nominal de partida. Esto puede ser debido a dos factores:

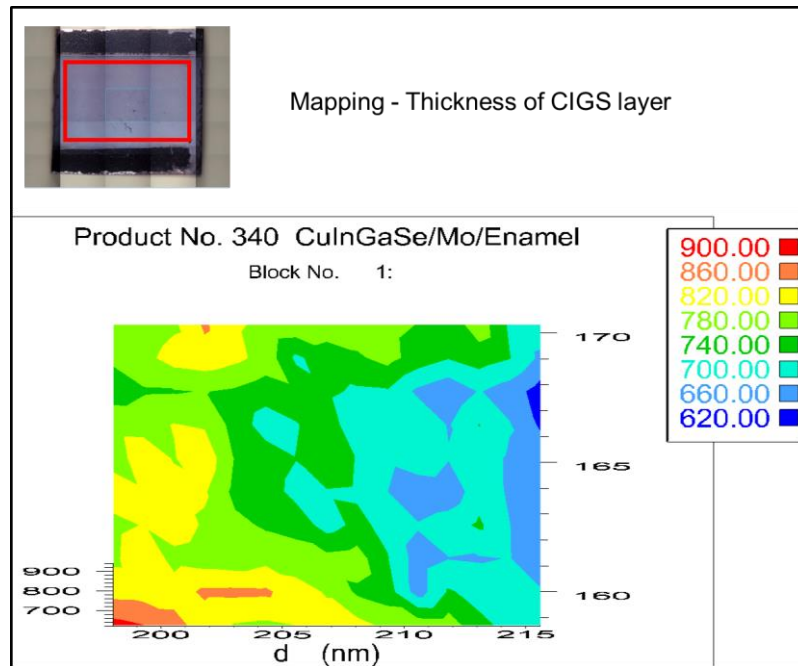
- i. La capa de Mo tiene un exceso de selenio. Esto puede ser debido a que el selenio forma una interfase de  $\text{MoSe}_2$  que provoca un mayor enriquecimiento de la señal (mayor intensidad del pico correspondiente a la señal de selenio).
- ii. Puede existir también algún proceso de difusión hacia la superficie de selenio, que cause un aumento de la señal del selenio en el espectro obtenido.

**Tabla 16.** Resultados del análisis químico mediante FRX de la muestra TR5.

	Valor mínimo	Valor máximo	Media	Desviación estándar	Valor teórico
Espesor de capa de CIGS d(nm)	642	912	767	$\pm 57$	
Cu (%peso.)	16,7	19,6	18,03	$\pm 0,50$	19,69
In (% peso)	17,0	24,4	20,97	$\pm 1,24$	24,89
Ga (%peso)	4,83	6,65	5,63	$\pm 0,31$	6,48
Se (% peso)	51,9	58,9	55,37	$\pm 1,23$	48,93

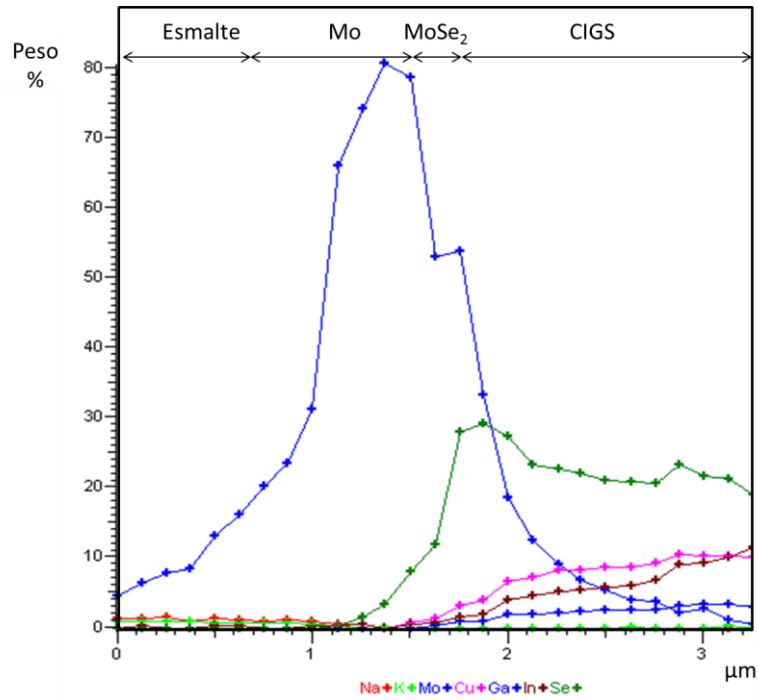
La composición de CIGS también se ha determinado en la superficie de la capa de la muestra TR5, mediante el correspondiente microanálisis a nivel semi-cuantitativo (MEB-EDX). Los resultados se han comparado con los obtenidos mediante la técnica de FRX. Los resultados del microanálisis EDX de la superficie de la capa de CIGS (% en peso) son 13,70% Cu, 16,06 % In, 3,31 % Ga y 66,94 % de Se. Presentan una relación Cu/In+Ga y Ga/In+Ga de 0,7 y 0,2 respectivamente. Se observa que en el caso del microanálisis MEB-EDX, las composiciones de Cu, In y Ga son ligeramente inferiores a las obtenidas mediante FRX. Por su parte, la cantidad de selenio observada es más elevada. Sin embargo, pese a estas diferencias, si analizamos las relaciones Cu/In+Ga y Ga/In+Ga vemos que estas son prácticamente iguales en ambos casos. Comparando estas relaciones con las nominales de partida ( $\text{Cu/In+Ga} = 0.9$  y  $\text{Ga/In+Ga} = 0.3$ ) se obtiene una ligera desviación con respecto a estas. Esto indica una composición pobre en Cu.

Observando la Figura 40, se puede ver como los mayores espesores se obtienen en los bordes de la superficie de la pieza. Si se relacionan estos resultados con el método de deposición utilizado (Dr. Blade) se observa que al inicio del depósito y en los bordes de la pieza se concentra una mayor cantidad de la tinta, mientras que a medida que va avanzando el frente de la suspensión, el espesor va disminuyendo de una forma progresiva hasta llegar al límite inferior de la pieza. Los valores del espesor de la capa que se han obtenido son valores semicuantitativos, ya que estos cálculos dependen de la densidad del material y en este caso no tenemos un valor estándar con el que se pueda trabajar. Sin embargo, los resultados dan una idea de la distribución de la tinta sobre la superficie de la pieza cerámica.



**Figura 40.** “Mapping” del espesor de capa de CIGS y distribución de la tinta sobre la superficie de la baldosa cerámica.

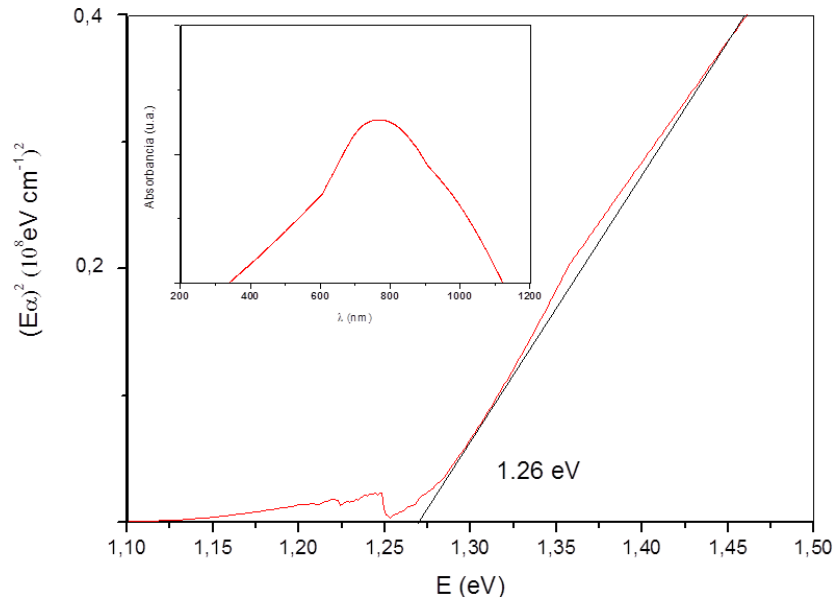
Se ha continuado analizando la muestra TR5 a través de un análisis EDX en línea desde el esmalte hasta la capa absorbente (Figura 41), con el fin de detectar la posible difusión de Na y K hacia la capa de CIGS. Este análisis nos confirma la formación de una interfase de  $\text{MoSe}_2$  ( $\sim 200$  nm) entre la capa de Mo y la capa de CIGS. Si se relaciona este valor con el que se ha medido a partir de las micrografías de MEB, se confirma que esta capa presenta un espesor aproximado de 200 nm. Se ha intentado hacer el seguimiento del Na y del K pero en este caso al ser elementos muy ligeros (y al estar presentes en bajas concentraciones) no se ha podido comprobar su difusión hacia la capa absorbente de CIGS.



**Figura 41.** EDX en línea de la sección transversal de la muestra TR5.

#### 4.1.4 CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA

A partir de la medida de absorbancia frente a la longitud de onda de la capa de CIGS de la muestra TR5, se ha representado la  $E$  frente a  $(\alpha E)^2$  y obtener la gráfica siguiente (Figura 42):



**Figura 42.** Determinación del band gap de CIGS.

Se ha reportado en bibliografía que la composición óptima de Cu/In+Ga se encuentra entre los siguientes valores 0,8-0,95 y la relación Ga/In+Ga aproximadamente de 0,3. Estas relaciones tienen una influencia directa en el band gap del material sintetizado.

En este caso, el band gap obtenido es de aproximadamente 1.26 eV. Este valor es muy próximo al reportado en bibliografía para la disolución sólida Cu(In<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>)Se<sub>2</sub> el cual es de 1.20 eV<sup>118,119,120</sup>, lo que confirma la eficacia del

<sup>118</sup> Chen, C.-C., Qi, X., Chang, W.-C., Tsai, M.-G., Chen, I.-G., Lin, C.-Y., Wu, P.-H., Chang, K.-P., 2015. The effects of pulse repetition rate on the structural, optical, and electrical properties of CIGS films grown by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science* 351, 772-778.

<sup>119</sup> Jung, S., Ahn, S., Yun, J.H., Gwak, J., Kim, D., Yoon, K., 2010. Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique. *Current Applied Physics* 10, 990-996.



método de preparación. Esa diferencia de 0,26 eV de la medida experimental con respecto al valor teórico para el compuesto  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$ . Estos resultados confirman la desviación de las relaciones  $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga}$  y  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}$  obtenidas experimentalmente con respecto a las teóricas de partida.

Finalmente, los dispositivos solares se han caracterizado electrónicamente a través de las curvas J-V. En la Tabla 17 se muestran los resultados de los parámetros optoelectronicos de las células solares de CIGS fabricadas. Se ha logrado una eficiencia máxima en la muestra TR5 de 3,51 % con un  $V_{OC}$  de 344,3 mV, una  $J_{SC}$  de 17,81  $\text{mA}/\text{cm}^2$  y un FF de 57,2 %. Además, en el resto de muestras también se han obtenido resultados por encima del 2,5% de eficiencia, lo cual nos indica que todos los esmaltes seleccionados son aptos para su uso en la tecnología fotovoltaica. En cuanto a la cantidad de elementos alcalinos presente, no se puede extraer una relación clara del efecto que estos tienen sobre las propiedades eléctricas del dispositivo. Sin embargo, en las muestras TR1, TR3, TR5 se observa la tendencia que a medida que aumenta la cantidad de Na y K presentes en el esmalte, aumentan los valores de la resistencia de deriva ( $R_{SH}$ ). El hecho, que la resistencia de deriva aumente está relacionado con la disminución de la corriente de deriva ( $I_{SH}$ ) y por tanto con la disminución de la recombinación en el dispositivo fotovoltaico, lo cual está relacionado con mejoras en el FF y también con el  $V_{OC}$ . El aumento de estos parámetros puede ser asociado a la formación de una buena interfase de  $\text{MoSe}_2$  responsable de la mejora del contacto óhmico de la capa CIGS. En el resto de muestras no se observa una clara tendencia de los parámetros eléctricos. Sin embargo, sí que se extrae de las mismas, que en todas las muestras se han

---

<sup>120</sup> Contreras, M.A., Ramanathan, K., AbuShama, J., Hasoon, F., Young, D.L., Egaas, B., Nouf, R., 2005. Diode Characteristics in State-of-the-Art  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  Solar Cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 13, 209-216.

---

obtenido valores de eficiencia eléctrica por encima del 2%, excepto en las muestras TR6 y TR7.

A modo comparativo, se ha incluido los resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación sobre un soporte de vidrio sódico-cálcico<sup>121</sup>. Como se puede observar los valores obtenidos sobre el sustrato cerámico están en casi todos los casos por encima de los que se obtienen sobre el soporte de vidrio. Ello nos indica que efectivamente la capa de esmalte está actuando como capa barrera evitando la difusión de posibles impurezas procedentes del soporte arcilloso y por tanto que el sustrato cerámico esmaltado es una buena alternativa al vidrio para este tipo de tecnologías.

---

<sup>121</sup> Martí, Obtención de estructuras calcopirita (CIGS) y kesterita (CZTS) como absorbentes para dispositivos fotovoltaicos de capa fina mediante métodos de síntesis de bajo coste, in.

**Tabla 17.** Resumen de los parámetros eléctricos de las mejores células CIGS sobre cerámica.

Muestra	$\eta$ (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Rsh (ohm/cm <sup>2</sup> )	Rs (mohm/cm <sup>2</sup> )
Vidrio	1,41	280,1	13,0	38,2	379,0	3300,0
TR1	2,72	322,0	17,23	49,1	151,9	1201,8
TR2	2,56	332,1	16,25	47,3	149,2	1948,2
TR3	2,75	331,7	16,31	50,7	202,7	2859,1
TR4	2,47	320,8	16,24	47,4	125,3	1290,9
TR5	3,51	344,3	17,81	57,2	294,5	1678,7
TR6	1,85	268,7	16,52	41,8	53,01	3180,3
TR7	1,01	211,9	14,18	33,4	25,14	4491,8
TR8	3,00	323,9	18,55	49,5	117,24	2038,2

#### 4.1.5 CONCLUSIONES

Los soportes cerámicos estudiados para su potencial uso en células solares han revelado una adecuada respuesta eléctrica, buena adaptabilidad y morfología laminar, manifestando parámetros muy próximos al soporte de vidrio tradicionalmente empleado con dicha finalidad. La capa de esmalte actúa como barrera evitando la difusión de posibles impurezas procedentes del soporte arcilloso, logrando así que el sustrato cerámico sea una alternativa válida para la tecnología fotovoltaica de segunda generación.

Se ha desarrollado el material absorbente tipo  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$  mediante un método de bajo coste, cuyos propiedades ópticas y eléctricas confirman la efectividad de la vía de preparación. La morfología de los recubrimientos ha sido acorde con los requisitos fotovoltaicos, expresada en la formación de capas densas, bien adheridas y con ausencia de defectos. No obstante, la técnica de deposición requiere de un estudio más en profundidad con el fin de lograr superficies más homogéneas.

El estudio de la adición de elementos alcalinos (Na y K) en la composición del esmalte ha concluido que, en la mayoría de las muestras, su aumento conlleva una mejora relevante en las propiedades eléctricas del dispositivo. Su presencia, junto con la formación de la interfase de  $\text{MoSe}_2$  juega un papel esencial en la buena efectividad de las células. Los valores de los parámetros eléctricos han superado el 2% en la mayoría de los ensayos, destacando una eficiencia óptima de 3,51%, un Voc de 344 mV y un FF de 57,2% (muestra TR5).

## 4.2 CÉLULAS CIGS SOBRE LAMINADOS DE GRES PORCELÁNICO ECOLÓGICOS

### 4.2.1 MATERIALES UTILIZADOS EN LA FORMULACIÓN DE GRES PORCELÁNICO

En primer lugar, se han analizado las materias primas utilizadas, junto con los residuos, para la formulación de los diferentes soportes desarrollados. Su análisis químico, realizado por FRX, se indica en la Tabla 18. Hay que recordar, que la metodología diseñada para la preparación de las composiciones se expone en el Capítulo 3.

**Tabla 18.** Análisis químico de materias primas/residuos para la formulación de los soportes (% peso óxidos).

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PPC*
<b>Arcilla</b>	0,16	0,4	19,18	65,89	2,31	0,32	1,07	2,32	6,86
<b>Caolín</b>	0,05	2,13	36,73	48,11	1,1	0,05	0,17	0,88	12,95
<b>Feldespatosódico-potásico</b>	2,23	0,02	16,6	71,1	10,1	0,43	-	0,09	0,64
<b>Arena feldespática</b>	0,04	0,07	1,52	94,99	0,14	0,07	0,04	0,1	0,66
<b>Vidrio</b>	12,03	2,51	1,63	63,15	0,54	9,75	0,04	0,2	0,87
<b>Chamota</b>	5,08	0,28	15,39	64,29	1,12	0,68	0,62	0,56	0,28

\*PPC: pérdida por calcinación (% peso)

La arcilla utilizada es comercial, de naturaleza illítico-caolínica con contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> moderado y de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apreciable. Con el fin incrementar el porcentaje de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la blancura, en la formulación del soporte se incorpora otro filosilicato como el caolín. Como elemento fundente convencional, se añade feldespato potásico español que contiene también un poco de Na<sub>2</sub>O. Además, se le añade vidrio reciclado, chamota y arena feldespática (como elemento desgrasante). En cuanto a los residuos incluidos en las composiciones se puede

destacar que el vidrio sódico-cálcico presenta una elevada cantidad de óxidos de sodio y calcio que, conjuntamente con su naturaleza amorfa, le confieren un carácter fundente significativo (ver 4.2.1.1). Por otro lado, la chamota es similar a una pasta de gres porcelánico, puesto que proviene de las baldosas defectuosas. A pesar de que la chamota contiene engobe, esmalte y pigmentos, su proporción es mínima en comparación con la pasta, por lo que no tienen tanto peso en la composición.

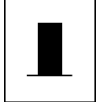




#### **4.2.1.1 Estudio del comportamiento térmico y de la homogeneidad composicional del vidrio reciclado**

El estudio del comportamiento fundente del vidrio sódico-cálcico se ha realizado mediante la técnica instrumental de microscopia de calentamiento, según se observa en la Tabla 19. Mediante este tipo de análisis se estudia la variación dimensional y de viscosidad de la muestra al aplicarle un ciclo térmico<sup>122</sup>. En este caso, se comparan los resultados obtenidos para el vidrio reciclado con los análisis de un feldespató sódico-potásico y un feldespató sódico (Ucrania). Como consecuencia se observa que el vidrio sódico-cálcico procedente del sector del reciclado posee un comportamiento más fundente que los feldespatos, alcanzando la forma característica de la “fusión” con un 48% del área inicial a 1116°C, mientras que el feldespató potásico lo hace con un área del 87% a 1347°C y el feldespató sódico lo hace a una  $T = 1440^{\circ}\text{C}$  con un área de 47%.

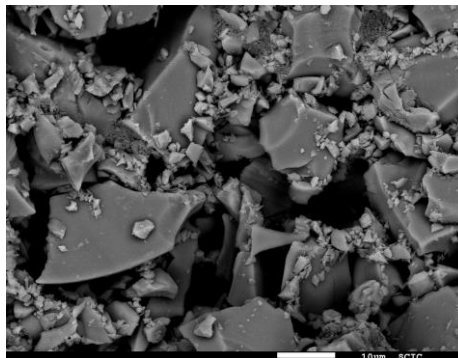
---

<sup>122</sup> Montanari, F., Miselli, P., Leonelli, C., Boschetti, C., Henderson, J., Baraldi, P., 2014. Calibration and Use of the Heating Microscope for Indirect Evaluation of the Viscosity and Meltability of Archeological Glasses. *International Journal of Applied Glass Science* 5, 161-177.

**Tabla 19.** Microscopia de calentamiento del vidrio reciclado y del feldespato sódico-potásico.

Etapas	Material	T <sup>a</sup> (°C)	Área (%)	Ángulo (°)
<b>Sinterización</b> 	Feldespato Na-K	1180	94	109
	Feldespato Na	1180	94	106
	Vidrio	688	94	90
<b>Ablandamiento</b> 	Feldespato Na-K	1293	88	82
	Feldespato Na	1256	86	99
	Vidrio	698	92	83
<b>Esfera</b> 	Feldespato Na-K	-	-	-
	Feldespato Na	-	-	-
	Vidrio	936	82	61
<b>Media Esfera</b> 	Feldespato Na-K	-	-	-
	Feldespato Na	1436	49	94
	Vidrio	1066	63	95
<b>Fusión</b> 	Feldespato Na-K	1347	87	82
	Feldespato Na	1440	47	121
	Vidrio	1116	48	117

La caracterización morfológica del vidrio reciclado y en vistas de comprobar su homogeneidad, se ha llevado a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido MEB (Figura 43).



**Figura 43.** Micrografía MEB de vidrio reciclado.

Se pueden observar dos morfologías bien diferenciadas. Por un lado, grandes partículas con aspecto homogéneo y dimensiones superiores a 10 µm y, por otro lado, aglomerados formados por gránulos más pequeños, con tamaño y distribución en el volumen variado. Esta granulometría es resultado del proceso de molturación al que se somete el material vidriado. No obstante, las dimensiones de las partículas son adecuadas para su empleo directo en la composición del soporte sin necesidad adicional de micronizado.



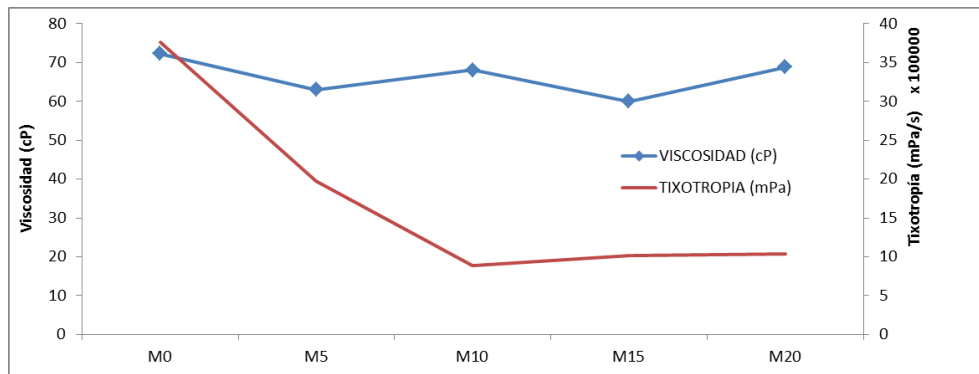
#### 4.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS COMPOSICIONES FORMULADAS

A partir de las materias primas y residuos de la Tabla 18 se han desarrollado soportes ecológicos con composiciones variables. Su composición química se ha obtenido mediante FRX y se detalla en la Tabla 20. A la vista de los resultados, destaca que al ir aumentando la cantidad de vidrio reciclado (desde un 0% en la muestra M0 hasta un 20% en la muestra M20), la cantidad de alúmina va descendiendo ligeramente a la vez que aumenta la cantidad de SiO<sub>2</sub>. Por su parte, como el vidrio reciclado presenta una naturaleza sódico-cálcica, la cantidad de Na y Ca va aumentando a medida que se incrementa el porcentaje añadido del mismo en la composición de la pasta. Dichos valores confirman los resultados esperados a la hora de realizar las formulaciones de partida.

**Tabla 20.** Análisis químico mediante FRX de las formulaciones desarrolladas. (% en peso).

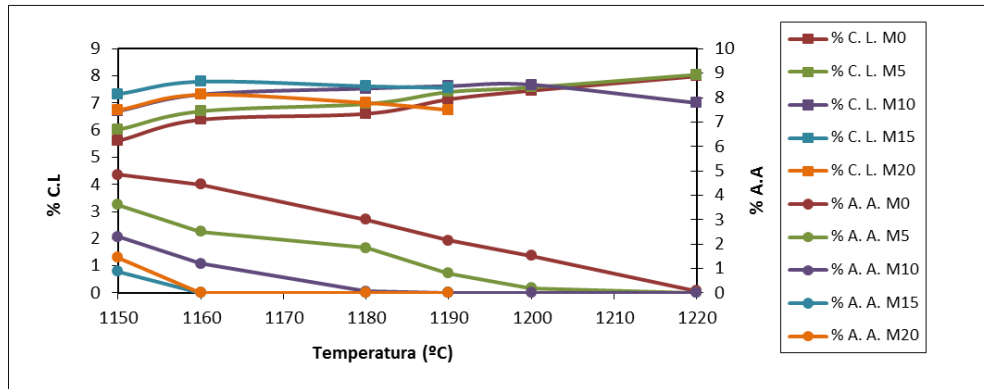
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PPC
<b>M0</b>	1,78	0,17	19,68	67,73	0,04	4,41	0,34	0,40	0,98	4,47
<b>M5</b>	1,88	0,18	19,32	67,99	0,06	3,81	0,83	0,42	0,96	4,53
<b>M10</b>	2,39	0,21	18,60	68,35	0,05	3,37	1,27	0,39	0,95	4,42
<b>M15</b>	2,80	0,25	17,73	68,75	0,06	2,89	1,72	0,43	0,97	4,39
<b>M20</b>	3,11	0,32	17,43	68,87	0,05	2,37	2,19	0,41	0,94	4,31

La reología de las distintas composiciones se muestra en la Figura 44. Se puede observar cómo al añadir el vidrio reciclado (disminuye la materia arcillosa) mejoran las propiedades reológicas hasta llegar a un 10%. Posteriormente, la tendencia se mantiene constante hasta el 20% en peso, mientras que la viscosidad se puede considerar como constante, comprendida entre 60-70 cP.



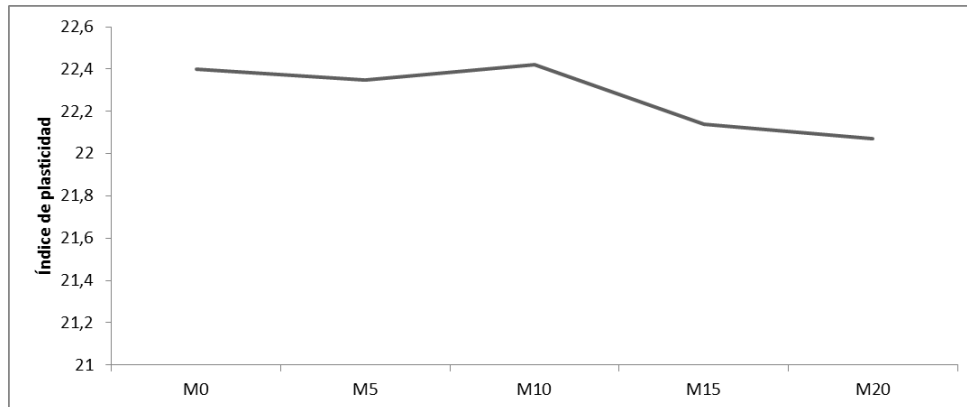
**Figura 44.** Viscosidad dinámica aparente y tixotropía de las composiciones desarrolladas. Datos tomados a una velocidad de corte de  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

En la Figura 45 se muestran los diagramas de gresificación de las muestras formuladas. Todas las muestras desarrolladas presentan valores de contracción lineal (% C.L) entre 6-8%, en el intervalo empleado a nivel industrial. Por su parte, se observa como la absorción de agua va disminuyendo a medida que va aumentando la cantidad de vidrio reciclado presente en las composiciones. Se observa que M15 (15% de vidrio reciclado) presenta mayor contracción lineal a menor temperatura ( $1160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), con una absorción de agua (% A.A) menor al 0,1%. La sustitución de un 15% de feldeespato por vidrio reciclado disminuye la temperatura de gresificación de  $1220^{\circ}\text{C}$  a  $1160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . La composición M20 presenta problemas de pérdidas de dimensionalidad de la pieza por ser demasiado fundente.



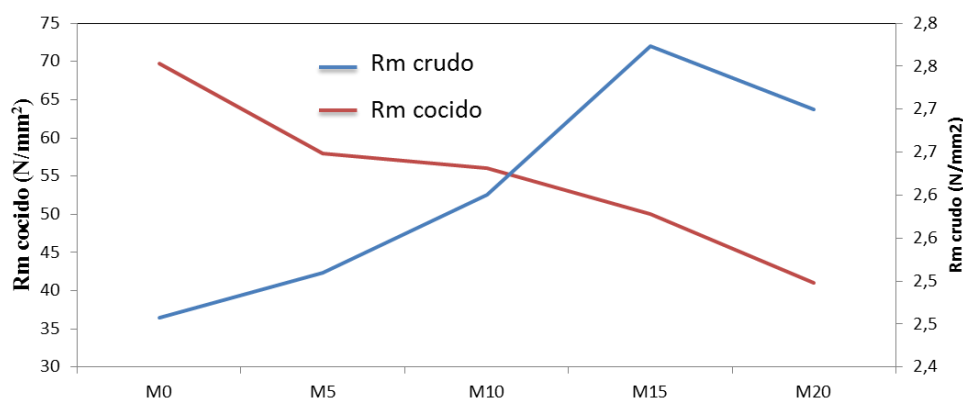
**Figura 45.** Diagramas de gresificación de las muestras.

En la Figura 46 se muestran los datos de plasticidad de las composiciones, obtenidos mediante el método “Pfefferkorn”. Se observa que todas las muestras presentan índices de plasticidad ( $I_p$ ) superiores a 22, lo cual nos indica que se encuentran dentro de los valores convencionales empelados en la industria cerámica.



**Figura 46.** Índice de plasticidad de las diferentes composiciones.

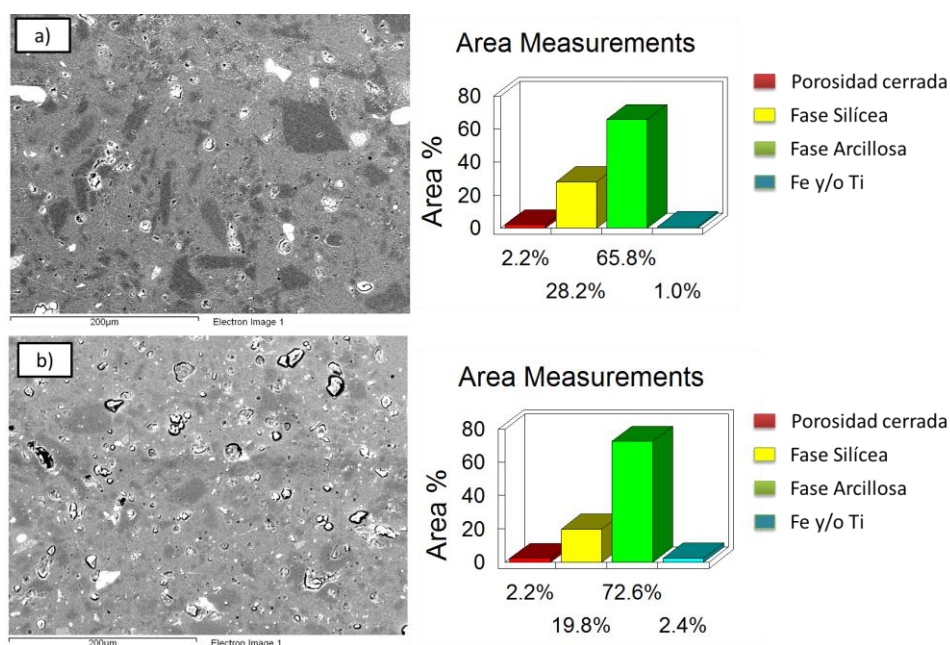
En la Figura 47 se detalla la resistencia mecánica de los soportes en crudo y cocido. La tendencia observada es incremento en la resistencia mecánica a la flexión en crudo con el aumento de la cantidad de vidrio reciclado presente en la formulación, hasta llegar a un máximo de 15% (M15), cuando empieza a descender. La resistencia mecánica a la flexión en cocido revela una tendencia inversa, es decir, con el aumento de vidrio reciclado, disminuye dicho parámetro. Ambos parámetros se encuentran dentro del rango de los valores medios-altos para este tipo de soportes de gres porcelánico.



**Figura 47.** Resistencia mecánica a la flexión.

Tras los resultados discutidos, la muestra M15 se ha seleccionado por ser la que presenta mejor comportamiento en el diagrama de gresificación y reología. Por lo que se ha considerado como óptima, consiguiendo además una reducción de 20°C del tratamiento térmico de sinterización con respecto a la muestra de referencia, M0, la cual presenta su mayor contracción lineal con una absorción de agua mínima a la T= 1180°C.

En la Figura 48 se exhiben las micrografías de MEB de M0 y M15. A la vista de los resultados, se observan una estructura microcristalina muy similar en ambas muestras. La porosidad cerrada es del orden del 2% para ambas y la fase silícea de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) oscila entre 28 y 26% respectivamente. La fase matriz rica en filosilicatos amorfos y feldespatos presenta un porcentaje menor del 70 % en ambos casos; finalmente, el contenido en óxidos colorantes (de hierro y/o titanio) está sobre el 1%, acorde con los resultados de FRX obtenidos. Estos resultados demuestran que pese a añadir hasta un 15% en peso de vidrio reciclado, la muestra M15 presenta una microestructura cristalina adecuada, dentro de los estándares de los soportes de gres porcelánico.



**Figura 48.** Micrografías MEB de las muestras a) M0 y b) M15.

Para finalizar, con el objetivo de obtener una superficie lisa y de actuar como capa barrera frente a las impurezas que puedan provenir del soporte

arcilloso.se ha depositado un engobe y un esmalte sobre los soportes M0 y M15. En la Tabla 21 se muestran los resultados del análisis químico del engobe y del esmalte desarrollados.

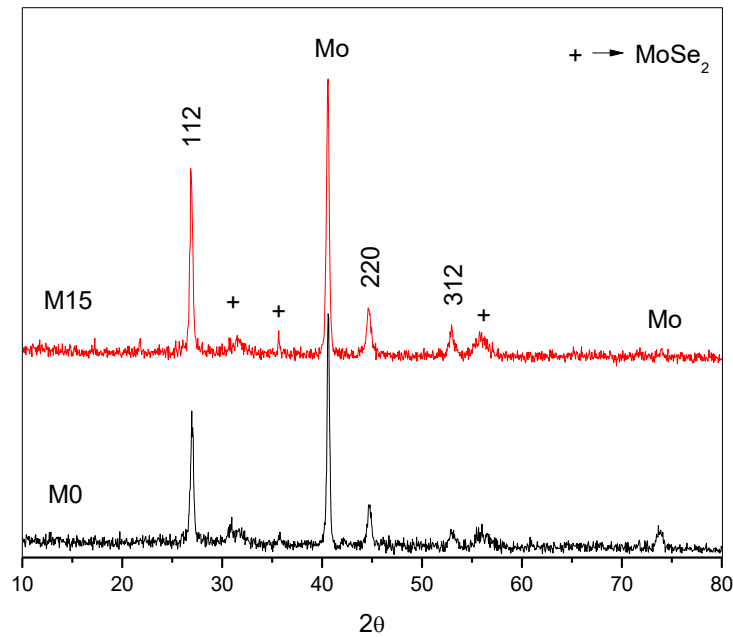
**Tabla 21.** Análisis químico del engobe y el esmalte (% peso).

	<b>Engobe</b>	<b>Esmalte</b>
Na <sub>2</sub> O	2.48	2.62
K <sub>2</sub> O	1.31	0.77
CaO	6.97	13.22
MgO	0.58	0.48
ZnO	-	1.99
BaO	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.13	9.89
SiO <sub>2</sub>	62.19	55.27
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.53
ZrO <sub>2</sub>	4.52	5.09
TiO <sub>2</sub>	0.68	0.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.59	0.29
PPC	4.55	9.55

#### **4.2.3 ENSAMBLAJE Y CARACTERIZACIÓN DEL DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO**

Tras la etapa de formulación de las pastas cerámicas y preparación del soporte cerámico ecológico, se han seleccionado las muestras M0 y M15 como representativa para completar el estudio de la célula solar. Para ello, se ha realizado el mismo procedimiento seguido en los capítulos anteriores, depositando y tratando el absorbedor CIGS y completando el dispositivo fotovoltaico mediante la adición de los recubrimientos posteriores.

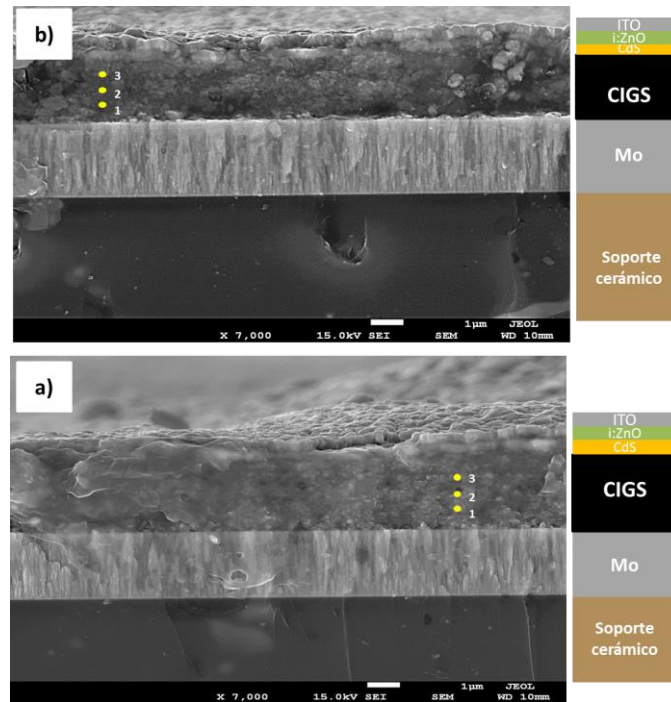
En la Figura 49 se muestran las DRX de la capa de CIGS aplicada sobre los soportes cerámicos M0 y M15. Los resultados muestran la presencia de la fase deseada de  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$  (Ficha cristalográfica JCPDS 35-1102), la del contacto inferior de Mo (JCPDS 42-1120) y la interfase  $\text{MoSe}_2$  (JCPDS 20-0757), la cual se forma durante el proceso de selenización.



**Figura 49.** DRX de la capa de CIGS sobre los soportes cerámicos M0 y M15.

En la Figura 50 se exhibe la micrografía de la sección transversal de las células fotovoltaicas desarrolladas sobre los soportes cerámicos del presente estudio. Se puede observar una buena adherencia entre las diferentes capas, así como la ausencia de grietas o agujeros que puedan perjudicar a la fotocélula. Esto revela que el método de deposición ha sido correcto y además una buena compatibilidad entre los coeficientes de expansión térmica del soporte esmaltado formulado y las capas posteriores. La morfología de la capa CIGS, es similar a la observada en las muestras obtenidas en el capítulo anterior y su composición elemental (Tabla 22) demuestra una composición pobre en Cu.





**Figura 50.** MEB de la sección transversal del dispositivo fotovoltaico desarrollado a) sobre la muestra M0 y b) sobre la muestra M15.

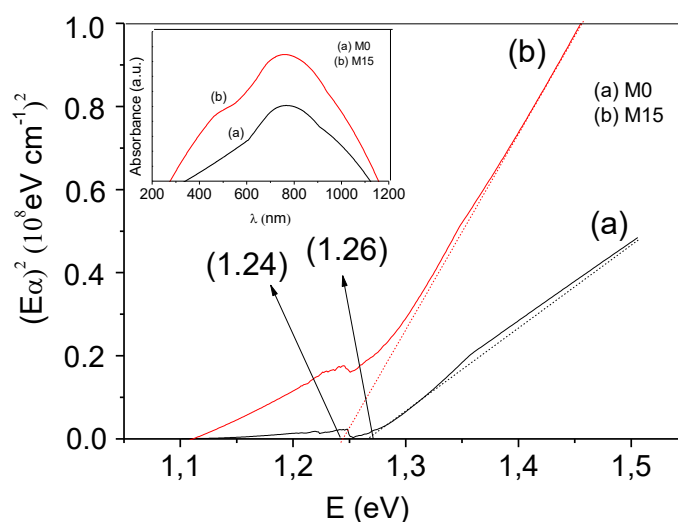
Se ha evaluado el microanálisis de la capa de CIGS en varias zonas de la capa, pero se han seleccionado las marcadas como 1, 2 y 3 en la imagen como representativas de la composición de la capa. Este microanálisis muestra una composición constante a lo largo de la muestra, siendo la parte inferior de la misma (la que está en contacto con el Mo) la que presenta una concentración en Cu inferior y una mayor cantidad de Se. Este último, podría ser debido a la formación de la interfase de  $\text{MoSe}_2$ , lo cual puede producir un enriquecimiento en la señal de Se del microanálisis. A pesar de que hay una ligera desviación de la estequiometría de partida ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga}= 0.9$  y  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}= 0.3$ ), destaca que toda la capa es homogénea desde el punto de vista composicional.

**Tabla 22.** Microanálisis EDX (% en peso) de la capa de CIGS.

	Zona de análisis	Cu	In	Ga	Se	Cu/In+Ga	Ga/In+Ga
<b>M0</b>	<b>1</b>	14.02	15.89	4.51	65.13	0.69	0,22
	<b>2</b>	15.78	17.21	5.11	64.05	0,71	0,23
	<b>3</b>	16.14	17.35	5.48	63.69	0,71	0,24
<b>M15</b>	<b>1</b>	13.89	15.71	4.15	66.25	0.70	0.20
	<b>2</b>	15.10	16.66	4.35	63.89	0.72	0.20
	<b>3</b>	15.23	16.82	4.51	63.44	0.71	0.21

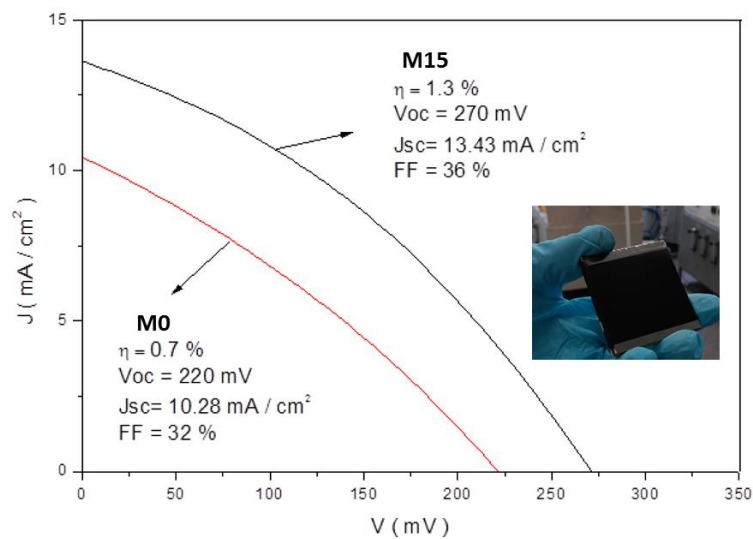
#### 4.2.4 CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA

Las propiedades ópticas del material absorbente se han evaluado mediante las medidas de absorbancia en el rango electromagnético UV-VIS-NIR de la capa de CIGS sobre las muestras M0 y M15. Posteriormente, se han calculado los valores del band gap cuyos valores son de 1.26 y 1.24 respectivamente (ver Figura 51).



**Figura 51.** Determinación del band gap de CIGS.

Finalmente, los dispositivos solares se calculado los parámetros eléctricos de la fotocélula. En la Figura 52 se muestran los resultados de los parámetros optoelectronicos de las célula solares de CIGS fabricada. Se ha logrado una eficiencia máxima de 1,3 % con un  $V_{OC}$  de 270 mV, una  $J_{SC}$  de 13,43 mA/cm<sup>2</sup> y un FF de 36 %.



**Figura 52.** Curva J-V de la célula fotovoltaica sobre las muestras M0 y M15.

#### 4.2.5 CONCLUSIONES

Tras el desarrollo y discusión de los resultados expuestos se puede concluir que se han desarrollado soportes más sostenibles con distintas composiciones y contenidos de materiales reciclados. Cabe destacar, que la adición de vidrio reciclado ha llevado a cambios significativos en los materiales obtenidos. Su aumento en las formulaciones hasta un máximo de 15% en peso ha revelado

mejoras en las propiedades mecánicas y reológicas de los soportes, cumpliendo los requisitos del gres porcelánico comercial. Las optimizaciones logradas han sido las siguientes:

- Incremento en la resistencia mecánica a la flexión en crudo.
- Disminución en la temperatura de gresificación en 20°C en comparación con la muestra estándar industrial.
- Mayor contracción lineal a temperatura inferior.
- Absorción de agua  $\sim 0\%$ .
- Se ha mantenido la microestructura similar al estándar.

Se puede afirmar, que se ha desarrollado un soporte sostenible sobre el que se ha desarrollado la célula solar de tipo CIGS y que además ha dado una respuesta eléctrica del 1,3%. A pesar que la efectividad del dispositivo solar es inferior a la de los dispositivos estudiados en el apartado anterior, los resultados preliminares son esperanzadores para seguir con dicho estudio para mejorar las prestaciones fotovoltaicas.

### 4.3 CÉLULAS CIGS SOBRE SOPORTES VITROCERÁMICOS

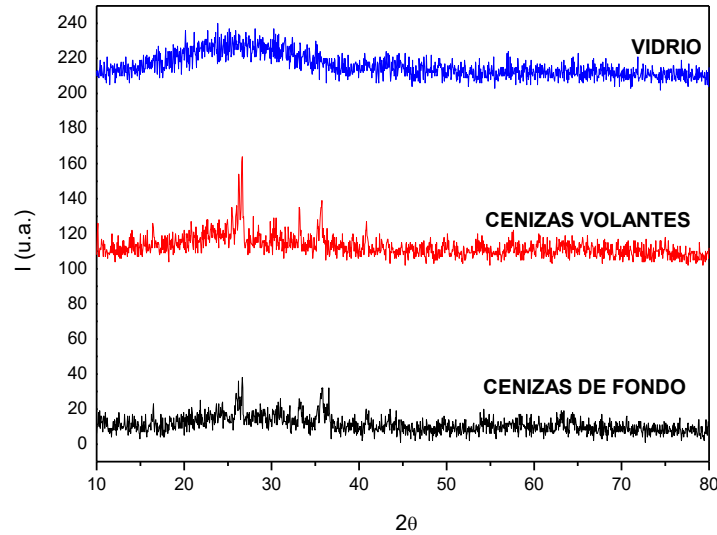
#### 4.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS INDUSTRIALES

La caracterización química de los residuos industriales se muestra en la Tabla 23, donde se muestra el análisis químico de óxidos en % en peso correspondiente para cada residuo. El vidrio utilizado es de naturaleza sódico-cálcico, prácticamente libre de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mientras que los residuos de la central térmica de carbón (cenizas volantes y de fondo) presentan en la mayoría de los casos contenidos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en una relación de alrededor de 2:1 y contenidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$ , junto con otros elementos con menor cantidad. En consecuencia, según los óxidos presentes en estos residuos, se prevé la desvitrificación de cristales del sistema Si-Al-Fe-Na-Ca.

**Tabla 23.** Análisis químico semicuantitativo de los residuos industriales utilizados (% en peso).

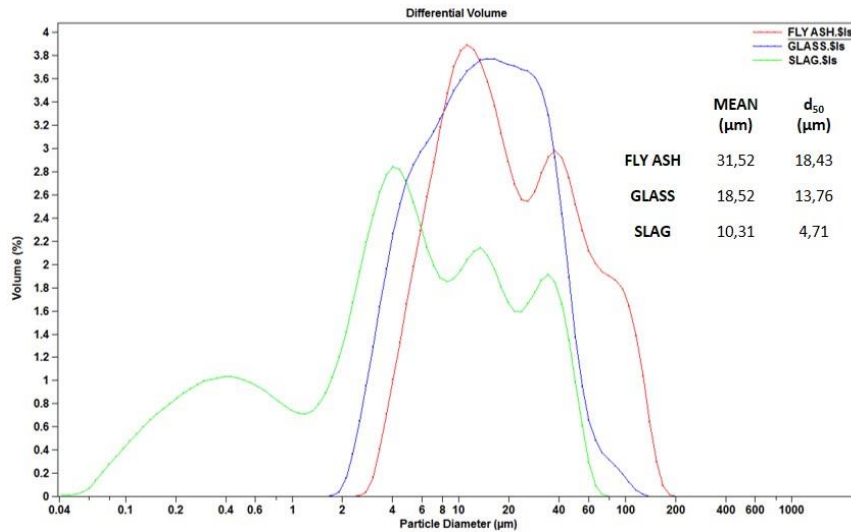
Residuo	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	PPC
<b>Vidrio</b>	12,59	3,75	0,85	73,16	0,01	0,30	8,94	0,05	0,20	0,10	0,10
<b>Cenizas volantes</b>	0,20	1,23	26,63	44,44	0,41	1,23	5,53	0,92	0,72	18,43	0,15
<b>Cenizas de fondo</b>	0,00	1,13	23,85	43,19	0,31	1,13	5,22	0,72	0,20	23,85	0,20

Con respecto al análisis mineralógico, la Figura 53 muestra los gráficos de difracción de rayos X correspondientes a los residuos, en donde se observa el mayor grado de amorfosidad de la muestra vítrea, mientras que las cenizas contienen cierta cristalinidad.



**Figura 53.** DRX de los residuos industriales.

En la Figura 54, se muestra la distribución de tamaños de partículas de los diferentes residuos. Mientras que el vidrio presenta una forma gaussiana, las cenizas tienen una gama más amplia de tamaño de partículas, siendo las cenizas volantes las que contiene un tamaño de partícula mayor, más de  $30\ \mu\text{m}$  de media y cuyo  $d_{50}$  (50% de las partículas tienen un diámetro inferior a  $18,43\ \mu\text{m}$ ) también es el más grande. Las cenizas de fondo presentan el tamaño de partícula menor, cuyo  $d_{50}$  está por debajo de  $5\ \mu\text{m}$ . Por lo tanto, en este caso, las partículas de residuos industriales presentan tamaño inferior a  $200\ \mu\text{m}$ , un tamaño conveniente para ser fundido de manera homogénea.



**Figura 54.** Distribución del tamaño de partícula

La determinación de la presencia de carbono y azufre en los residuos está representada en la Tabla 24. Se observa que el vidrio contiene sólo trazas de carbono y azufre, mientras que las cenizas volantes y las cenizas de fondo presentan 2 y 4,75% en peso de carbono total, siendo la proporción de carbono orgánico de 1:2. Además, estas cenizas también presentan trazas de azufre, originado en el propio proceso de la central térmica de carbón.

**Tabla 24.** Resultados del análisis elemental de carbono y azufre medido mediante combustión a elevada temperatura.

Residuo	Carbono total (% en peso)	Carbono orgánico (% en peso)	Carbono inorgánico (% en peso)	Azufre total (% en peso)
Vidrio	0.31	0.27	0.04	0.03
Cenizas volantes	2.04	2.04	0.00	0.08
Cenizas de fondo	4.75	4.75	0.00	0.10

#### 4.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS COMPOSICIONES FORMULADAS

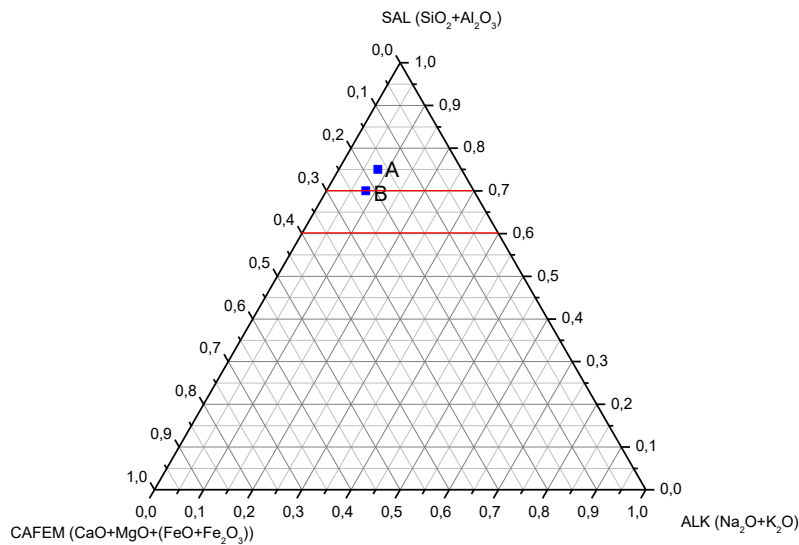
Después de la etapa de sinterización en el horno, las dos composiciones diseñadas (A y B) se han caracterizado. En primer lugar, los resultados del análisis químico (FRX) se muestran en la Tabla 25, donde se aprecia que ambas composiciones se diferencian principalmente en que B tiene un 70% más de CaO, mientras que los otros óxidos siguen presentando valores muy similares (7% Na<sub>2</sub>O, 2% de MgO y aproximadamente 8% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con una mínima pérdida por calcinación.

**Tabla 25.** Análisis químico de las composiciones A y B (% en peso).

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PPC
<b>A</b>	6.74	2.19	19.02	55.15	0.89	7.27	0.42	0.41	7.71	0.14
<b>B</b>	6,83	2.10	17.05	52.75	0.78	12.34	0.36	0.00	7.69	0.05

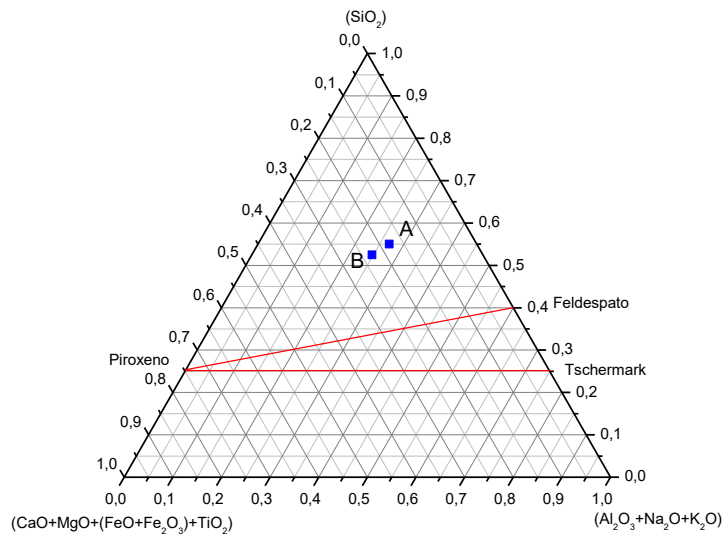
Además, ambas composiciones se prepararon sobre la base de cada uno de los tres diagramas de desvitrificación (Figura 55, Figura 56, Figura 57), como la suma normalizada de los porcentajes en peso de algunos de los óxidos obtenidos por FRX (Tabla 25).





**Figura 55.** Diagrama de Gingsberg en donde se muestran las composiciones A y B.

Así, la Figura 55 muestra que la composición A se mantiene fuera de la zona del triángulo que comprende entre 60% -70% de SAL ( $\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3$ ), donde según Ginsberg es la zona óptima para la formación de cristales. Sin embargo, la composición B, está situado justo en la parte superior de la zona óptima, por lo que se considera que puede desvitrificar fácilmente.



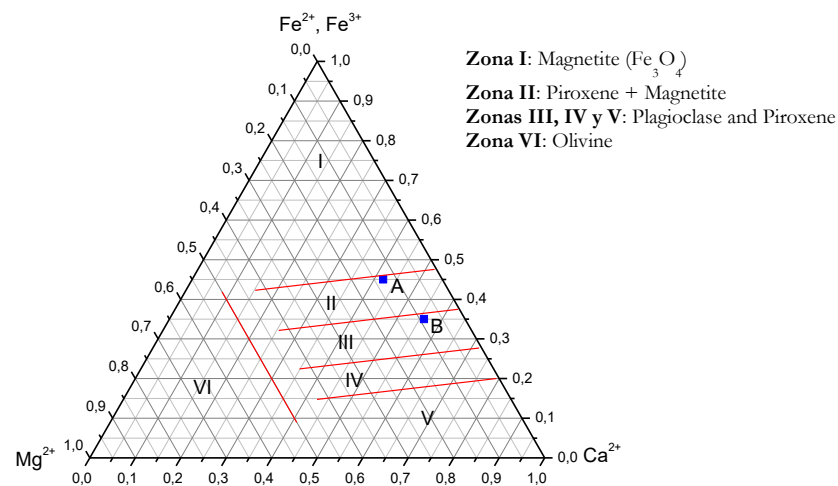
**Figura 56.** Diagrama de Raschin-Tschetveritkov en donde se muestran las composiciones A y B.

La Figura 56 representa la gráfica de las dos composiciones en el diagrama Raschin-Tschetvertakov. Ambas composiciones se encuentran en una zona más alejada del triángulo correspondiente a la composición teórica formada por piroxeno-feldespato teórico- molécula Tschermak ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ , que es un piroxeno con exceso de calcio a partir de procesos geoquímicas basalto), por lo que se prevé la precipitación de otras fases<sup>123</sup>.

En la Figura 57, las dos composiciones se representan en el diagrama Lebedeva, que considera la función de modificadores durante el proceso de cristalización. En este caso, la composición A se encuentra en la región II,

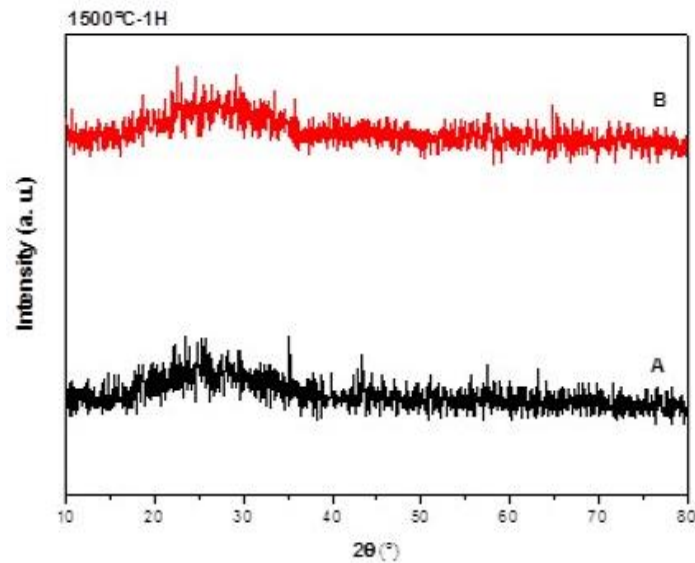
<sup>123</sup> Schabbach, L.M., Andreola, F., Karamanova, E., Lancellotti, I., Karamanov, A., Barbieri, L., 2011. Integrated approach to establish the sinter-crystallization ability of glasses from secondary raw material. *Journal of Non-Crystalline Solids* 357, 10-17.

donde los materiales pueden desvitrificar en piroxeno y magnetita simultáneamente. Sin embargo, la composición B está situado en la zona III, ya que tiene la relación de  $L > M$  ( $L = 24,66\% > M = 22,48\%$ ), la cristalización de plagioclasa como fase primaria y dejando el piroxeno como fase secundaria o residual.



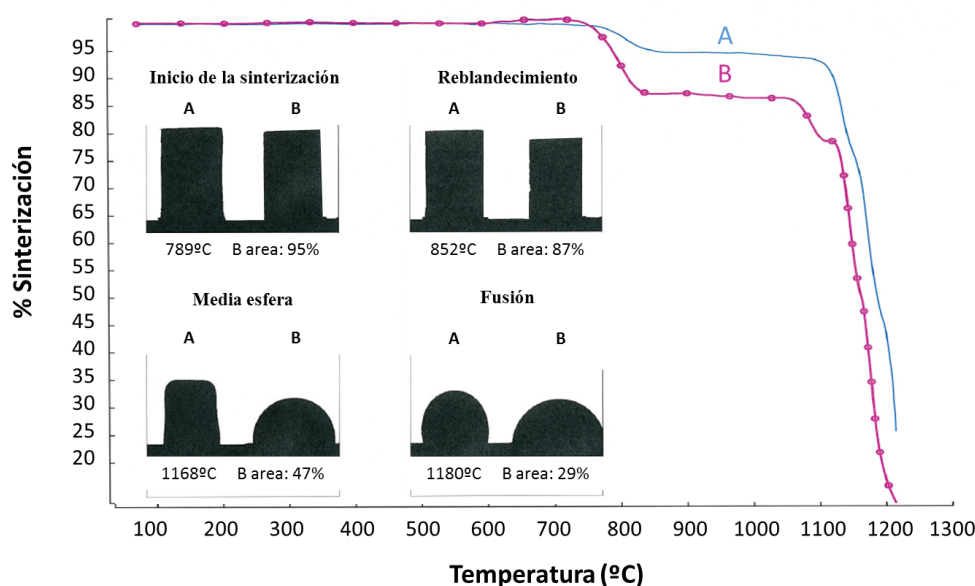
**Figura 57.** Diagrama Lebedeva en donde se muestran las composiciones A y B.

A través del análisis de difracción de rayos X (Figura 58) se confirma que las dos composiciones de fritas son amorfas. En el proceso convencional de la tecnología vitrocerámica se requiere que el vidrio precursor este en un estado completamente amorfo para incrementar su reactividad durante el segundo tratamiento térmico de cristalización.



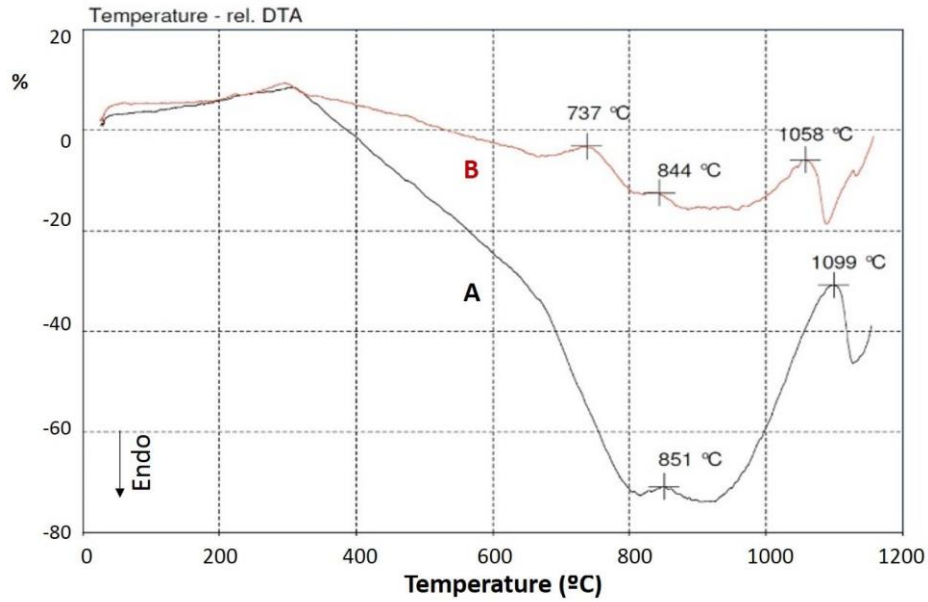
**Figura 58.** Difractograma de las composiciones fritadas A y B

La variación de la viscosidad de cada composición con la temperatura se realizó con un microscopio de calefacción como se muestra en la Figura 59, variando el área de la muestra (sinterización (%)) frente a la temperatura. Se observa que la composición B comienza a sinterizar a 750°C, a una velocidad más rápida que la composición A, mientras que la composición A sinteriza después, desde el 775 ° C. La composición B presenta un tamaño constante entre 840 ° C y 1060 ° C, en el que el estado de viscosidad permanece constante. Sin embargo, la composición A mantiene su viscosidad hasta 1100°C. En la última sección se muestra cómo la composición B se funde a una temperatura más baja que la composición A, debido a su contenido de CaO es mayor.



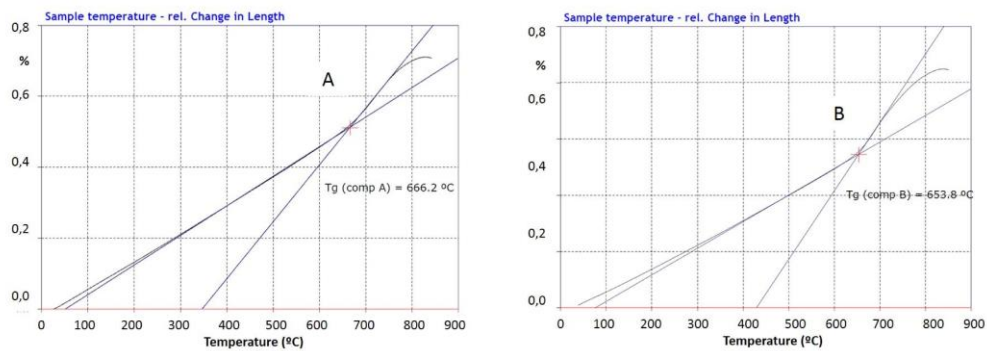
**Figura 59.** Curva de sinterización de las composiciones fritadas obtenida mediante microscopio de calentamiento.

En la Figura 60 aparecen las 2 curvas correspondientes al análisis termodiferencial (ATD/TG) de ambas composiciones. Se observa que la composición A presenta un pico de exotérmico sobre los 851°C que indica una cristalización a dicha temperatura, y su pico de fusión presenta el punto de inicio del pico de fusión (“onset”) sobre los 1099°C. Sin embargo, la composición B muestra 2 picos exotérmicos a 737°C y a 844°C respectivamente, el “onset” a los 1058°C. Se observa con esta comparación, que B es un poco más fundente y que por ello, es capaz de desvitrificar más fácilmente que A y lo hace a 2 temperaturas.



**Figura 60.** Diagrama ATD/TG de las composiciones A y B.

Los resultados obtenidos en la dilatometría se muestran en la Figura 61. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la composición A es superior a la de la composición B en más de 10 °C.



**Figura 61.** Análisis dilatómétrico de las composiciones A y B.

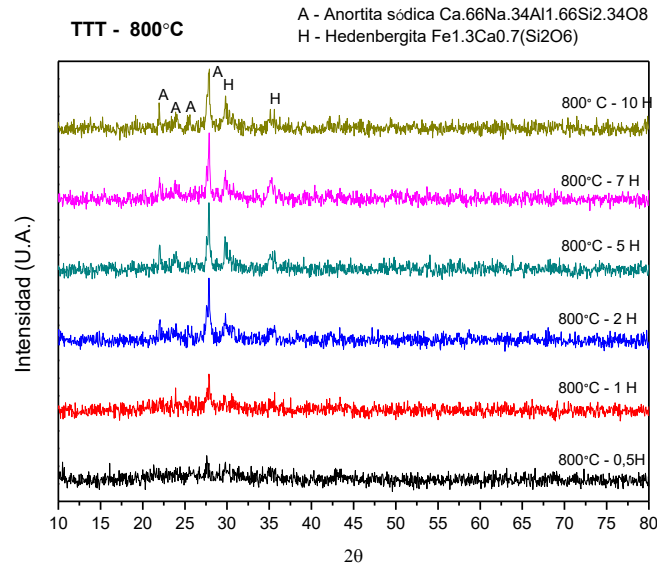
Los resultados de carbono y de azufre elementales se indican en la Tabla 26.

**Tabla 26.** Resultados del análisis elemental de carbono y azufre.

	Carbono total (% en peso)	Carbono orgánico (% en peso)	Carbono inorgánico (% en peso)	Azufre total (% en peso)
A	0.47	0.38	0.09	0.04
B	0.34	0.27	0.07	0.05

A la vista de todos los resultados anteriores se elige la muestra B para continuar con el estudio, puesto que se trata de la composición que tiene más facilidad de desvitrificar, tal y como predecían los diagramas utilizados en el método petrúrgico. A continuación, se muestran los difractogramas correspondientes a las distintas cocciones en horno eléctrico rápido tipo mufla, para las temperaturas ensayadas.

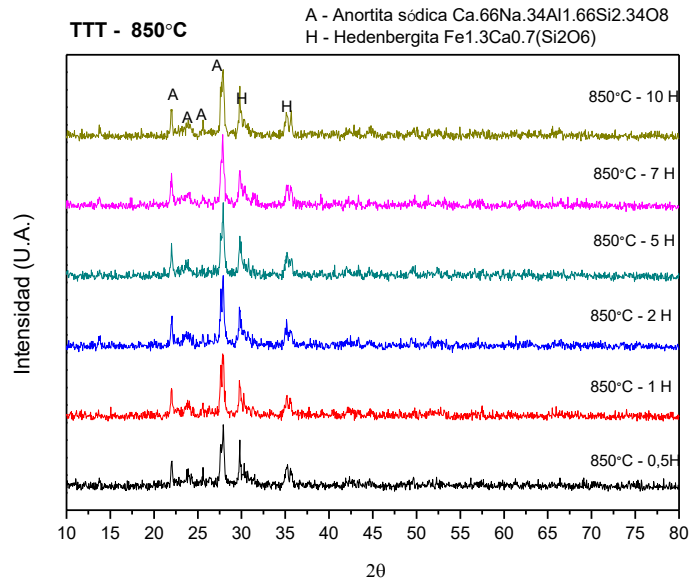
La muestra B, sometida a 800°C durante media hora, presenta un difractograma de rayos X que corresponde con una muestra completamente amorfa. Tras 1 hora de permanencia, ya se inicia la cristalización de la disolución sólida de la anortita sódica, mientras que la hedengerbita se inicia a partir de las 2 horas. Ambas fases van formándose durante los diferentes tiempos ensayados, hasta las 10 h de mantenimiento. Los resultados se muestran en la Figura 62.



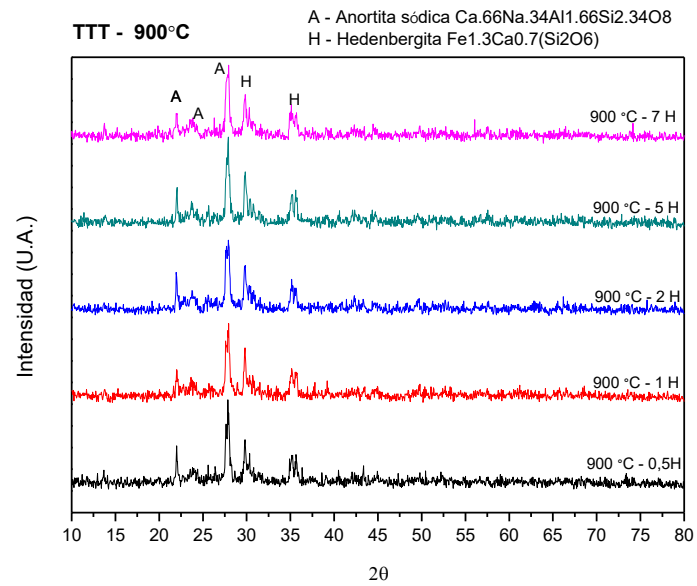
**Figura 62.** Difractogramas de las distintas cocciones en horno eléctrico rápido tipo mufla, para las temperaturas de 800°C.

En cambio, las muestras sometidas a las temperaturas de 850°C (Figura 63), 900°C (Figura 64) y a 950°C (Figura 65) presentan los picos más intensos de la solución sólida de la anortita sódica y también de la hedenbergita, ya desde la mínima permanencia ensayada (media hora) a dichas temperaturas. A 950°C la hedenbergita presenta su máxima cristalización, puesto que se observa también el pico más a la izquierda.

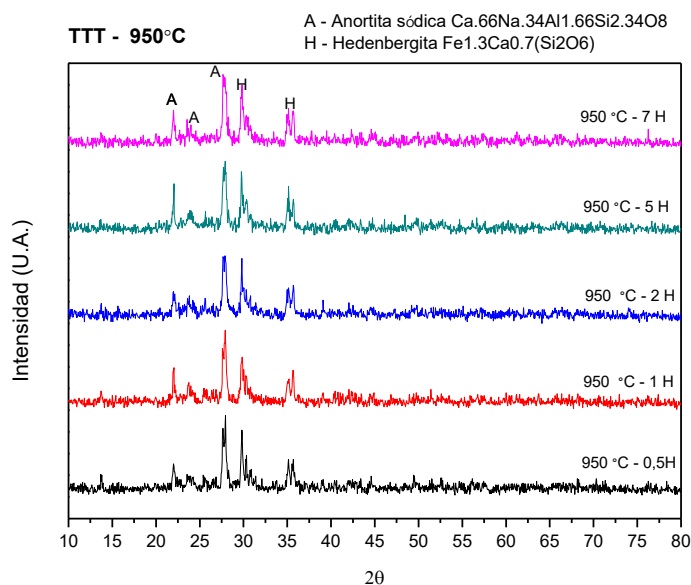




**Figura 63.** Difractogramas de las distintas cocciones en horno eléctrico rápido tipo mufla, para las temperaturas de 850°C.

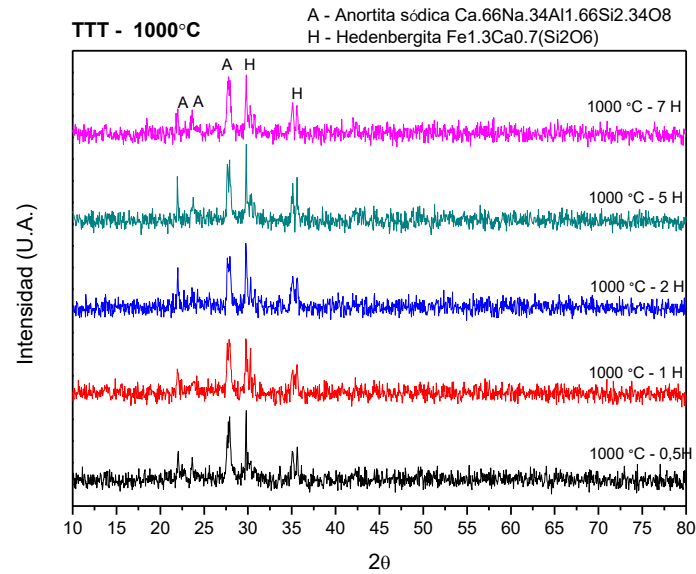


**Figura 64.** Difractogramas de las distintas cocciones en horno eléctrico rápido tipo mufla, para la temperatura de 900°C.



**Figura 65.** Difractogramas de las distintas cocciones en horno eléctrico rápido tipo mufla, para las temperaturas de 950°C.

Sin embargo, a 950°C (Figura 65) y a 1000°C (Figura 66) se observa una reducción apreciable de resolución en los difractogramas, lo que indica que los cristales se van disolviendo lentamente.



**Figura 66.** Difractogramas de las distintas cocciones en horno eléctrico rápido tipo mufla, para las temperaturas de 1000°C.

Para la elaboración del diagrama TTT, se ha utilizado la relación de Intensidad neta frente a la intensidad bruta, obtenidas a partir de los difractogramas de rayos X, es decir, el cociente  $I_{\text{neto}}/I_{\text{bruta}}$ , con el propósito de cuantificar de alguna manera los “onset” de cristalización de las fases encontradas (Figura 67).

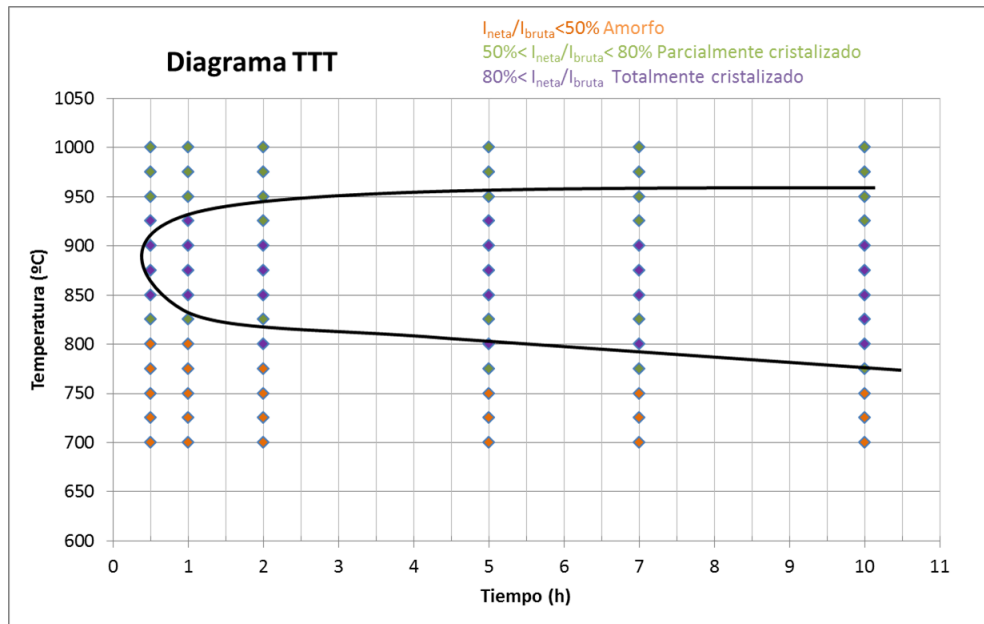
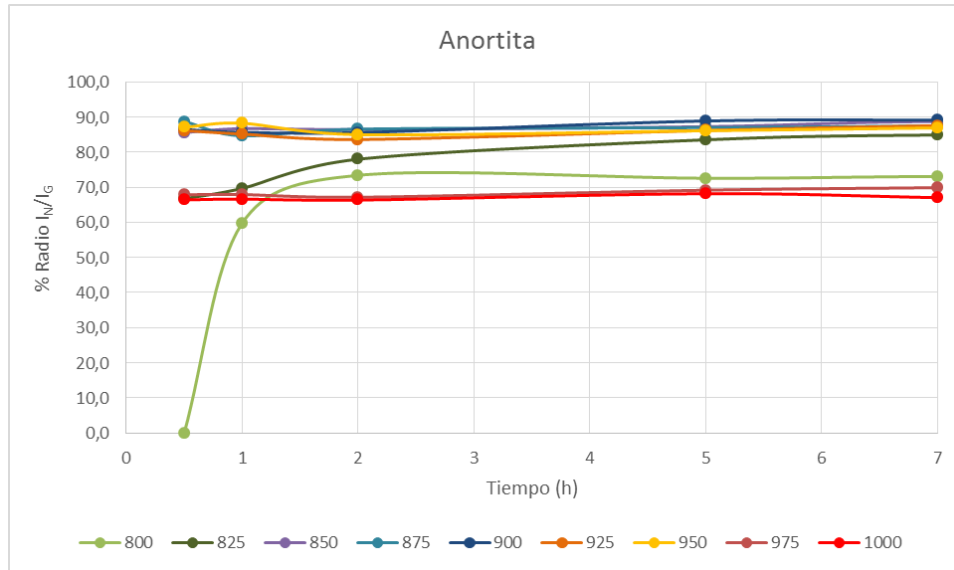


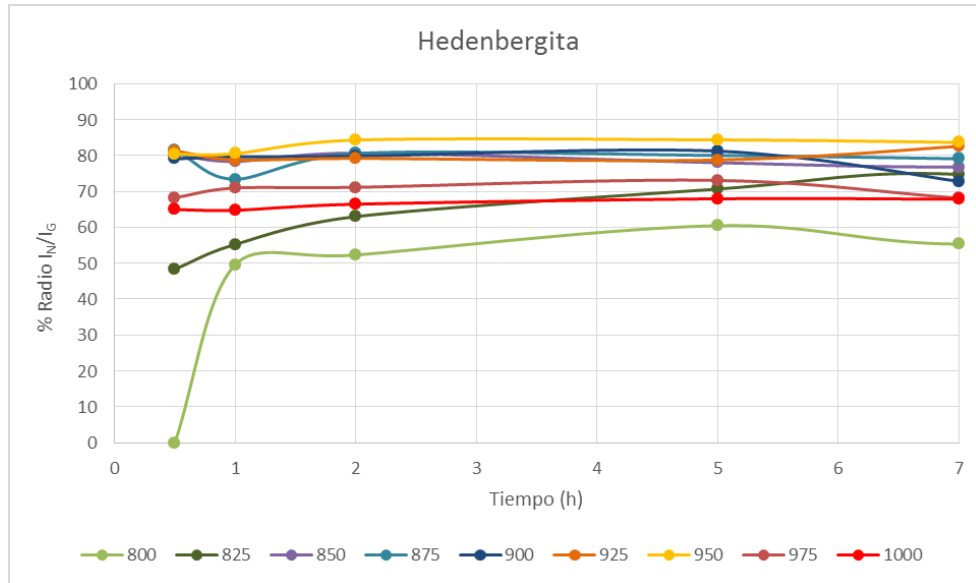
Figura 67. Diagrama TTT

Con el fin de evaluar la cantidad de fase por medio de la relación de  $I_N/I_G$ , dos nuevas figuras se han añadido en este trabajo, uno para cada fase cristalina obtenida. La Figura 68 muestra que en los cristales de 800°C la fase anortita comienza su formación cuando el tiempo de mantenimiento es de al menos 1 hora. Sin embargo, a 825°C es el inicio del crecimiento de cristales es posible con 0,5 horas, pero la cantidad máxima de anortita de sodio se alcanza a alrededor de 5 horas. Desde 850° C se puede observar que el tiempo de mantenimiento es indiferente para mejorar la intensidad, lo que indica que a estas temperaturas el crecimiento de los cristales es muy rápido. A 975°C y 1000°C, los cristales se incrustan en la fase fundida y, por consiguiente, la intensidad disminuye.



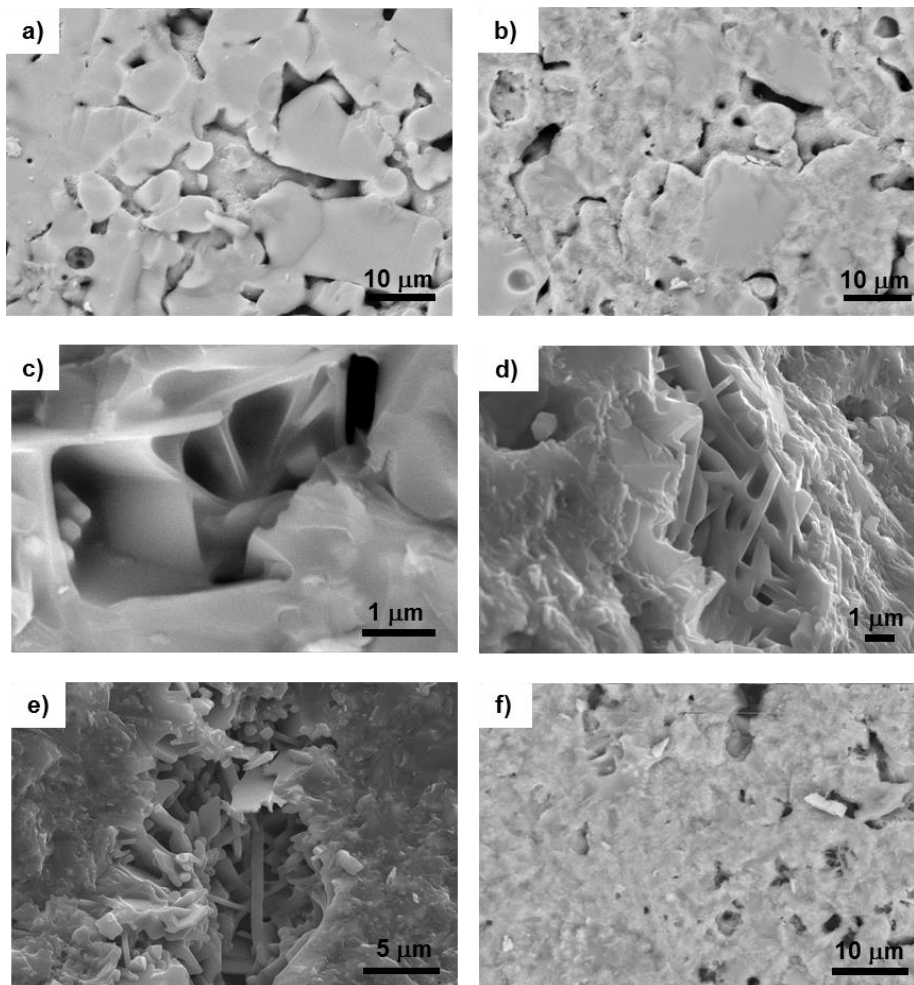
**Figura 68.** Evolución de la fase anortita atendiendo al %  $I_N/I_G$  en función de la temperatura.

En contraste, la Figura 69 muestra que el crecimiento de los cristales de hedenbergita se produce a temperaturas más altas: en 800°C y 825°C, los cristales están alcanzando la cantidad máxima de hedenbergita a 950°C, mientras que la disolución de cristales comienza a partir de 975°C, aunque sucede más lenta que en el caso de la anortita.



**Figura 69.** Evolución de la fase hedenbergita atendiendo al %  $I_N/I_G$  en función de la temperatura.

La morfología de las muestras cocidas se ha observado por medio del microscopio electrónico de barrido, cuyos resultados se recogen en la Figura 70. A 800°C, la micrografía correspondiente muestra una cristalinidad baja, donde se pueden ver los límites de grano, también de acuerdo con la estructura amorfa obtenida por los resultados cristalográficos. El resto de micrografías (de 850°C a 1000°C) muestran la presencia de cristales obtenidos a partir del proceso vitrocerámico realizado por sinter-cristalización.

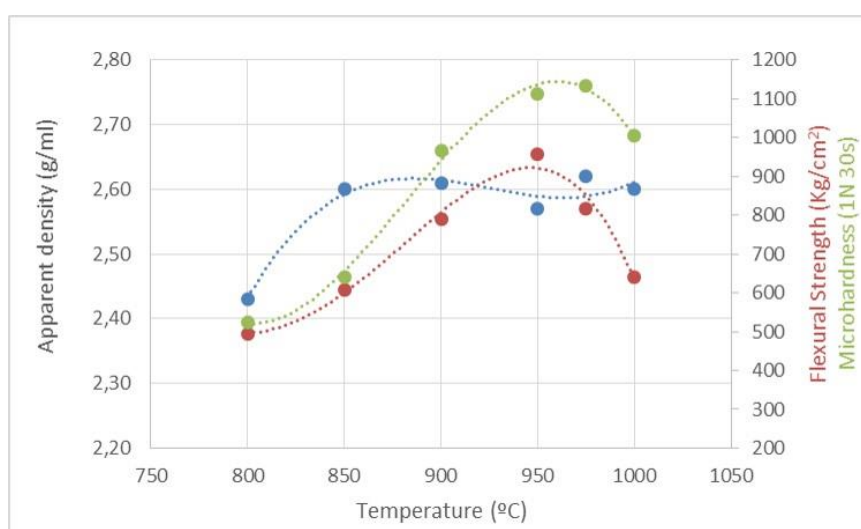


**Figura 70.** Micrografías de las diferentes muestras después del tratamiento térmico durante 30 minutos: a) 800°C, b) 825°C, c) 900°C, d) 950°C, e) 975°C, f) 1000°C.

Haciendo referencia a la densidad aparente, se observa en la Figura 71 que el valor máximo (2,60 g / ml) se alcanza a 850° C, más o menos constante hasta 1000°C, en piezas con mantenimiento de 0,5 h. Por otro lado, la resistencia a la flexión aumenta con la temperatura, alcanzando el máximo (en torno a 950 kg



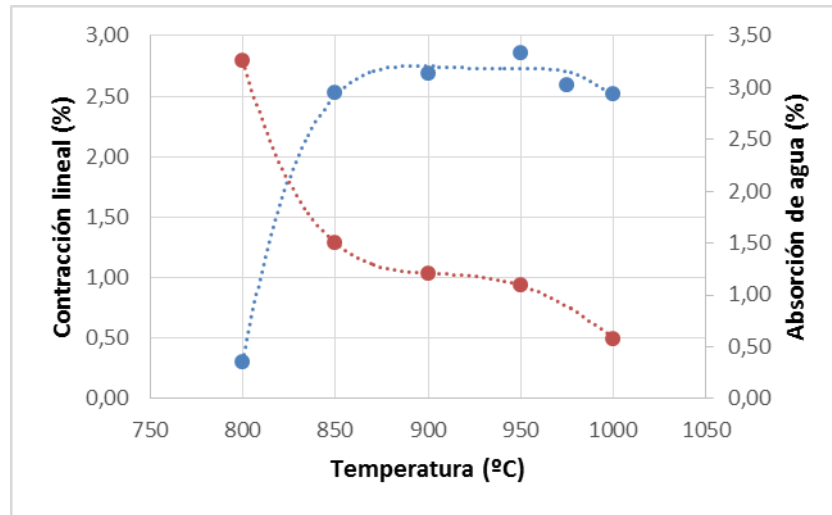
/  $\text{cm}^2$ ) a  $950^\circ\text{C}$ , cuando las dos fases, la anortita sódica y la hedenbergita presentan su mayor intensidad. Del mismo modo, la microdureza muestra la misma tendencia, por lo que tiene un máximo a  $975^\circ\text{C}$ , disminuyendo a  $1000^\circ\text{C}$ , coincidiendo con la presencia de las dos fases en  $975^\circ\text{C}$  y luego a  $1000^\circ\text{C}$ , la absorción de los cristales reduce los valores de resistencia de indentación.



**Figura 71.** Variación de la densidad aparente, resistencia a la flexión y microdureza con la temperatura durante 30 min de mantenimiento.

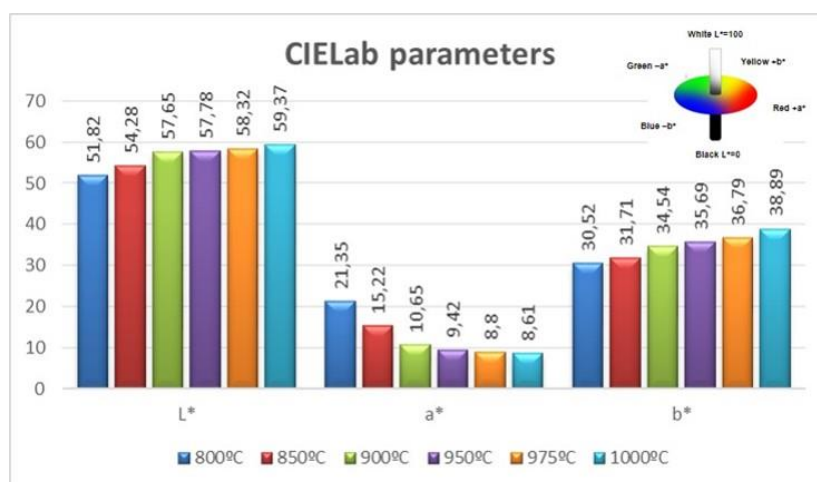
La contracción lineal muestra el mismo comportamiento que la densidad aparente, por lo que alcanza el máximo (en torno a 2,5%) a  $850^\circ\text{C}$ , permaneciendo casi constante hasta  $1000^\circ\text{C}$ . Por el contrario, la absorción de agua presenta una gran reducción a  $850^\circ\text{C}$ , en el que se obtiene el máximo de contracción lineal, mantenimiento a valores similares de 1% hasta  $975^\circ\text{C}$ . Después de  $975^\circ\text{C}$ , se continúa con su reducción de 1% a 0,5%, debido al aumento de la fase vítrea ocasionado por la disolución de los cristales

formados, que favorece el sellado de la parte externa de las piezas vitrocerámicas. Los resultados se muestran en la Figura 72.

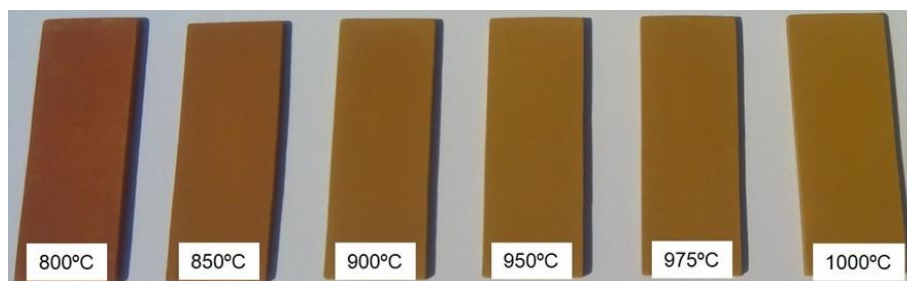


**Figura 72.** Variación de la contracción lineal y absorción de agua con la temperatura durante 30 min de mantenimiento.

Los parámetros colorimétricos de piezas se han obtenido usando el sistema CIELab y los resultados se representan gráficamente en la Figura 73, correspondientes a las muestras de la Figura 74. Se puede considerar que los tres parámetros ( $L^*$  (negro)  $<L^* < 100$  (blanco);  $a^*$  (verde);  $a^* < 0$  (rojo);  $b^*$  (azul)  $<b^* < 0$  (amarillo)) alcanzan valores similares a 900°C ( $L^* > 57$ ,  $a^* < 11$ ,  $b^* > 34$ ), como se puede ver, la observación directa de las diferentes piezas obtenidas.



**Figura 73.** Variación de los parámetros de CIELab con la temperatura durante 30 min de mantenimiento.

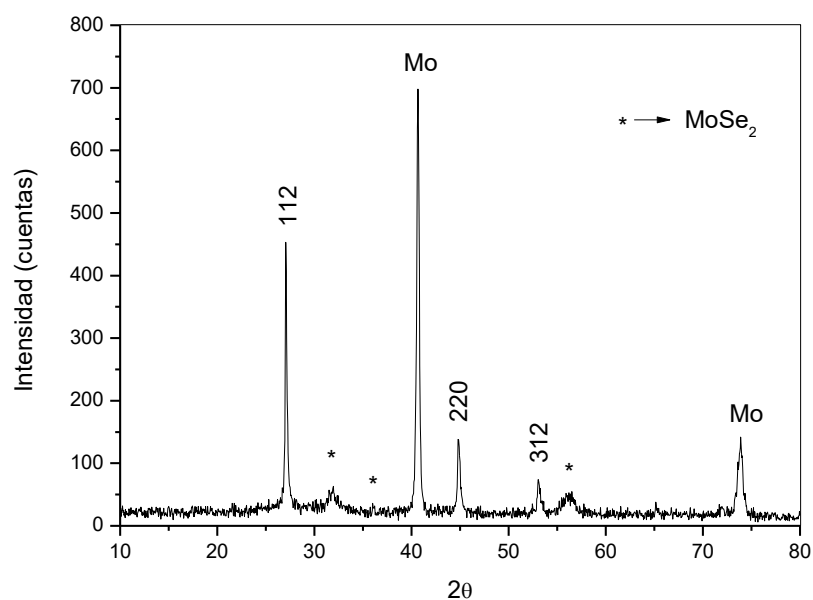


**Figura 74.** Imagen de piezas tratada durante 30 minutos a diferentes temperaturas.

Tras el análisis de todos estos resultados se selecciona el soporte vitrocerámico (composición B) sintetizado a 950°C durante 30 minutos para utilizarlo como soporte donde aplicar las células CIGS, por ser las condiciones de cocción que permiten la obtención del material vitrocerámico con mejores propiedades tecnológicas para su uso como soporte de dispositivos fotovoltaicos de capa fina.

### 4.3.3 ENSAMBLAJE Y CARACTERIZACIÓN DEL DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO

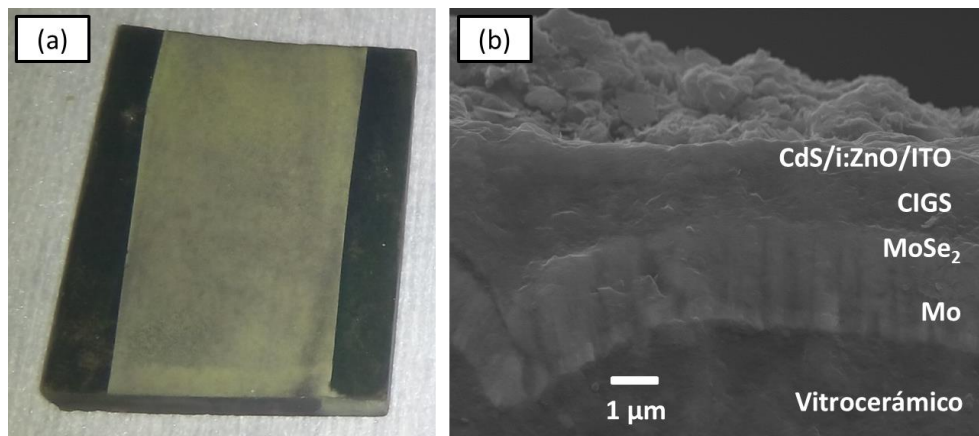
En la Figura 75 se representa la DRX de la capa de CIGS depositada sobre el soporte vitrocerámico seleccionado (composición B ( $T=950^{\circ}\text{C}$ )). Los resultados muestran la presencia de la fase deseada de  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$  (JCPDS 35-1102). Por otra parte, también se observa el pico perteneciente al contacto inferior de Molibdeno (JCPDS 42-1120). La otra fase que se observa es la de  $\text{MoSe}_2$  (JCPDS 20-0757), la cual se forma durante el proceso de selenización.



**Figura 75.** DRX de la capa de CIGS sobre el soporte vitrocerámico.

En la Figura 76 se observa el dispositivo desarrollado. A través del MEB se observa que en el vitrocerámico se obtienen capas poco uniformes y de

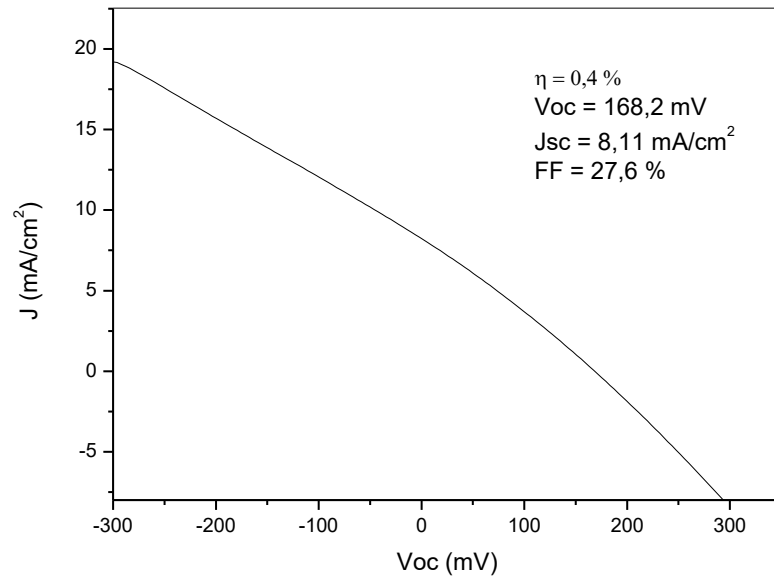
espesor variable. Este hecho puede ser debido a la mayor rugosidad que presenta la superficie.



**Figura 76.** Dispositivo desarrollado (a) Imagen, (b) MEB de la sección transversal.

#### 4.3.4 CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA

En la Figura 77 se muestran los resultados de los parámetros optoelectronicos de la célula solare de CIGS fabricada. Se ha logrado una eficiencia máxima de 0,4 % con un  $V_{OC}$  de 168,2 mV, una  $J_{SC}$  de 8,11 mA/cm<sup>2</sup> y un FF de 27,6 %.



**Figura 77.** Curva J-V de la célula de CIGS sobre el soporte vitrocerámico.

#### **4.3.5 CONCLUSIONES**

Se han obtenido vitrocerámicos de silicato y aluminosilicato a partir de la desvitrificación controlada del sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  procedente de las mezclas de cenizas volantes de origen industrial y de residuos urbanos con otros subproductos como el vidrio procedente del reciclaje. Todos estos vidrios han mostrado una buena tendencia a la cristalización con la formación de piroxeno y wollastonita acicular junto con feldespatos y espinelas de hierro que crecen en superficie. Así, la posibilidad de vitrificar y desvitrificar hasta el 100% del residuo de la incineradora y hasta el 40-50% de las cenizas volantes al mezclarlas con calcín y dolomita, convierte al tratamiento de vitrificación como un procedimiento factible.

El interés de estos productos reside en su relativo bajo coste de fabricación, comparado con las cerámicas avanzadas. El conformado del material vitrocerámico se puede llevar a cabo usando gran variedad de procesos económicos, y aunque no se puede evitar el consumo energético por la necesidad de sinterizar a altas temperaturas, el ahorro económico se puede conseguir simplificando el proceso de tratamiento térmico y usando residuos industriales como materia prima. Más recientemente, el reciclado se ha extendido a otro tipo de subproductos como las cenizas volantes de carbón o de aceite quemado, originadas en las centrales térmicas y también cenizas volantes procedentes de las incineradoras municipales.

#### *4.3. Células CIGS sobre soportes vitrocerámicos*

---

Se han desarrollado dispositivos solares sobre el sustrato vitrocerámico. Se ha obtenido un mejor resultado de una eficiencia del 0,4% con un voltaje de 168,2 mV y un FF de 27,6% a pesar de contener más de un 7% en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  el soporte.

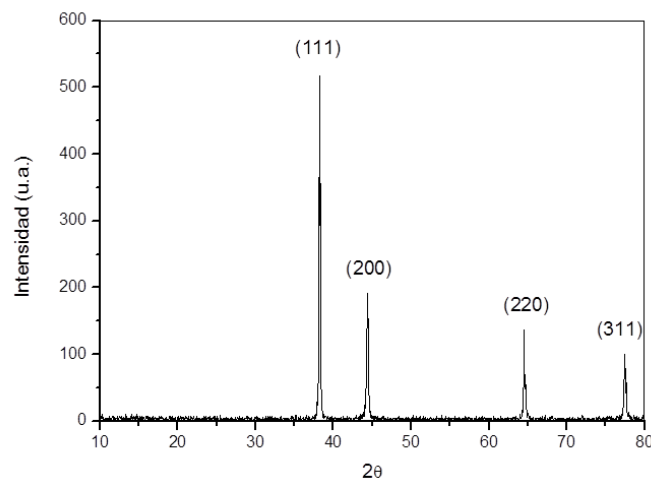


#### 4.4 ESMALTES CONDUCTORES COMO CONTACTO INFERIOR EN LAS CÉLULAS TIPO CIGS

##### 4.4.1 ESMALTE DE PLATA

Se han estudiado 3 esmaltes conductores de Ag, Au y Mo en vistas a su utilización como contacto inferior en sustitución de la capa de Mo. Con ello, se consigue un procesado más sencillo debido a que se evita el uso de tecnologías de alto vacío, las cuales son necesarias para la aplicación del Mo.

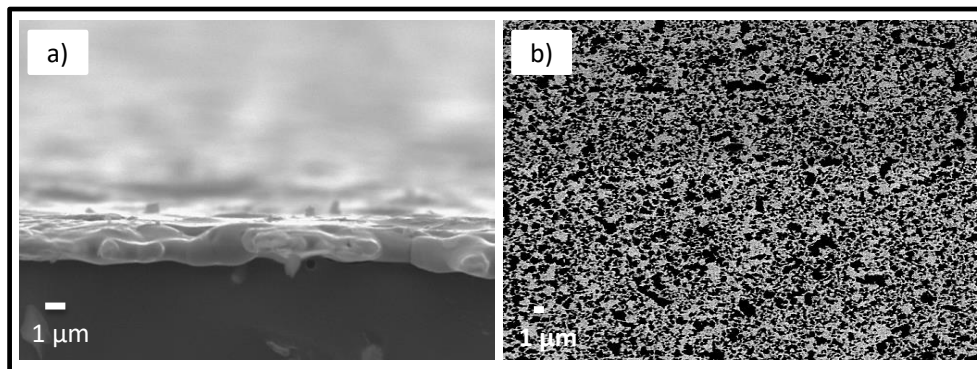
En primer lugar, se ha realizado la caracterización estructural de la muestra TR9 (esmalte de Ag) a través de la difracción de rayos X (Figura 78). Se observan las reflexiones de los picos (111), (200), (220) y (311) correspondientes a la fase cristalina de Ag (JCPDS 01-087-0718).



**Figura 78.** DRX de la muestra TR9.

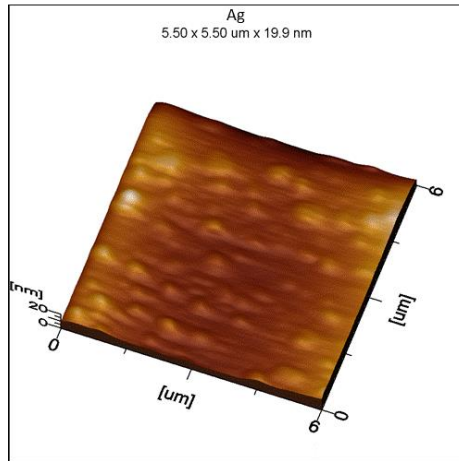
Por otra parte, se ha medido la resistencia laminar obteniéndose un valor de 0,5  $\Omega$ /cuadro. Si comparamos este valor con el obtenido para el Mo aplicado mediante “sputtering”, vemos que este esmalte presenta un valor adecuado para ser utilizado como contacto inferior en las células fotovoltaicas.

En cuanto al análisis realizado a través del MEB, se observa una capa con espesor de 2  $\mu\text{m}$  (Figura 79a). Asimismo, en la Figura 79b, se observa la morfología superficial del esmalte de plata que destaca con una distribución homogénea de las partículas con un tamaño medio inferior a 1  $\mu\text{m}$ .



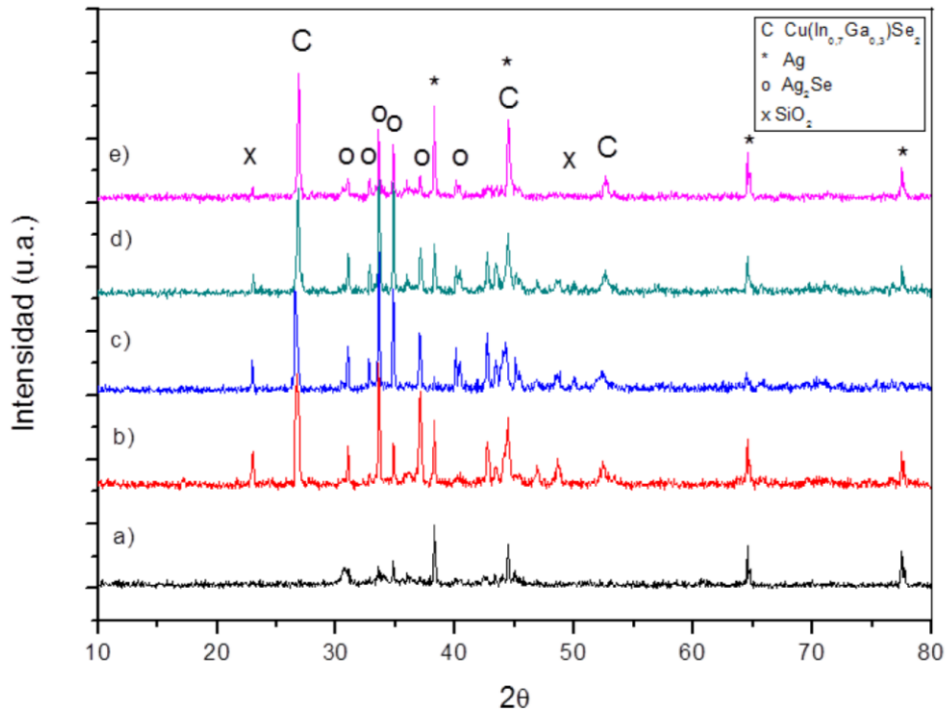
**Figura 79.** Micrografía MEB de la muestra TR9: (a) sección transversal y (b) superficial (vista frontal).

La topografía superficial se ha estudiado mediante la Microscopia de fuerzas atómicas y así determinar el grado de rugosidad que presenta, y la distribución y el tamaño de los granos (Figura 80). Los resultados muestran rugosidades de partículas que alcanzan los 35 nm con una distribución heterogénea en el área total estudiada.



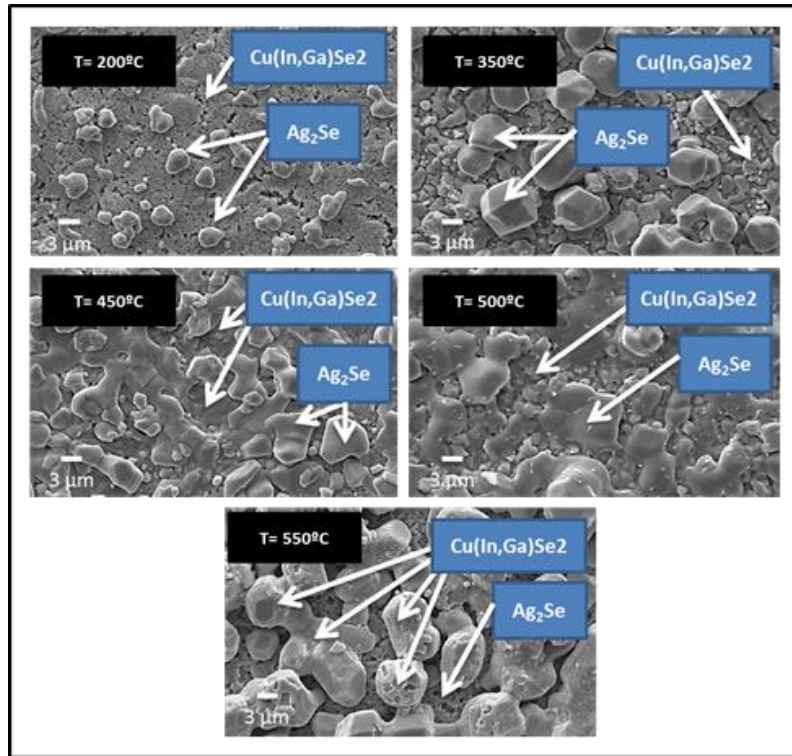
**Figura 80.** Topografía superficial de la muestra TR9, obtenida mediante MFA.

En la Figura 81 se muestran los resultados de la caracterización estructural de la capa de CIGS depositada sobre la muestra TR9 y posteriormente tratada térmicamente a diferentes temperaturas (200°C, 350°C, 400°C, 450°C y 500°C). Los resultados muestran como tenemos la presencia de la fase deseada de  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  (Ficha cristalográfica JCPDS 35-1102) en todas las muestras. La intensidad de los picos aumenta a medida que se va aumentando la temperatura del tratamiento térmico. Por su parte, las reflexiones que aparecen a los ángulos  $2\theta = 38.2, 44.4, 64.6$  y  $77.5^\circ$  se corresponden con la fase cristalina de la plata. Además, se observan en todas las muestras la formación de fases secundarias que pueden relacionarse con la fase  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (JCPDS, No 00-020-1063). Por último, los picos que aparecen a ángulos  $2\theta = 21.8, 30.8$  y  $35.7^\circ$  se pueden asociar a la fase  $\text{SiO}_2$  procedente del propio soporte cerámico. Estos resultados, muestran la difusión de la plata del esmalte hacia las capas superiores, reaccionando con el selenio durante el tratamiento térmico formándose la fase secundaria no deseada de  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .



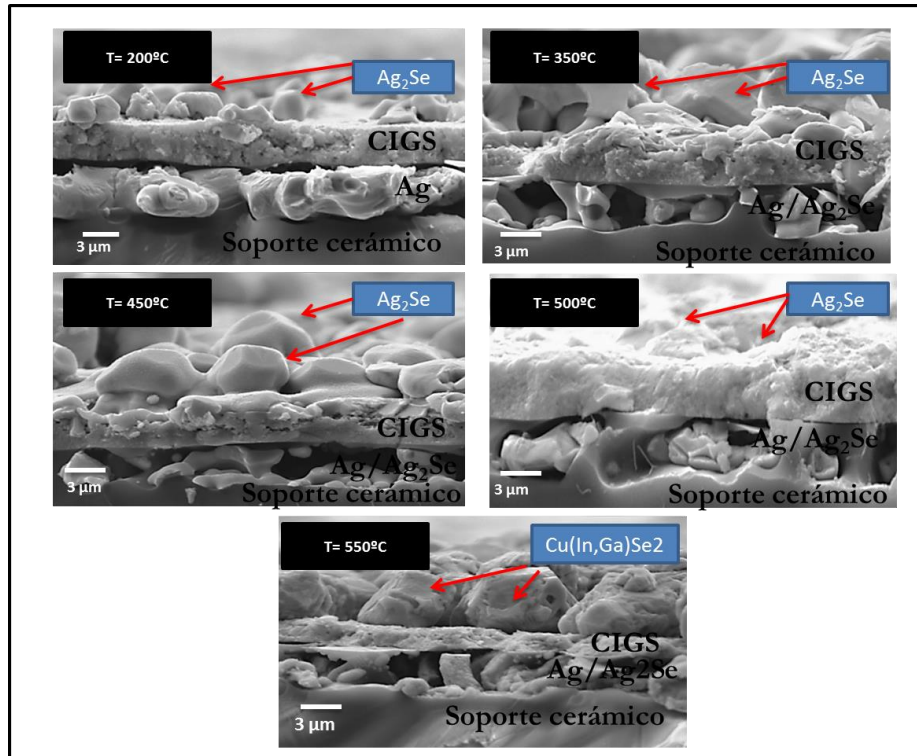
**Figura 81.** DRX muestras CIGS sobre el soporte TR9 tratadas térmicamente: a)  $T = 200^{\circ}\text{C}$ , b)  $T = 350^{\circ}\text{C}$ , c)  $T = 400^{\circ}\text{C}$ , d)  $T = 450^{\circ}\text{C}$  y e)  $T = 500^{\circ}\text{C}$ .

Se ha estudiado la morfología superficial de las muestras a través del MEB (Figura 82). Se puede observar una morfología superficial granular y a medida que se incrementa la temperatura del tratamiento térmico, se evidencia un aumento en el tamaño de las partículas superficiales. Además, a temperaturas superiores a  $450^{\circ}\text{C}$ , se empiezan a observar procesos de sinterización. En el tratamiento a  $550^{\circ}\text{C}$  se observa la formación de grandes cristales de CIGS en superficie, sin embargo, estos cristales están embebidos en una matriz de  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .



**Figura 82.** Imágenes de MEB de la superficie de las muestras estudiadas.

Las micrografías de la sección transversal se muestran en la Figura 83. Estas, muestran que a partir de 200°C, empieza a reaccionar el selenio junto con el esmalte de plata formándose una fase secundaria no deseada de  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Esto se corrobora con el microanálisis (EDX) efectuado en las muestras.

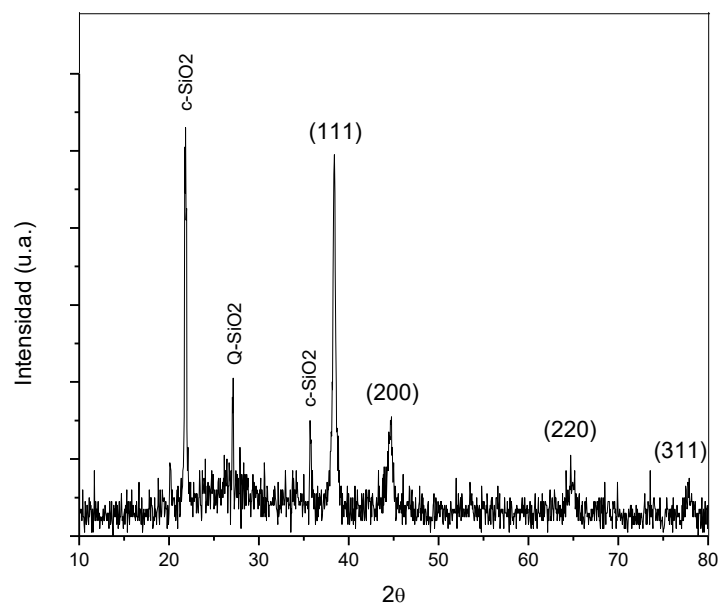


**Figura 83.** Imagen de la sección transversal de las muestras.

Como se observa en los resultados la plata a reaccionado con el selenio presente en la atmosfera y se ha perdido el contacto metálico conductor. Por este motivo no se ha podido completar el dispositivo fotovoltaico y no se han podido realizar las medidas eléctricas.

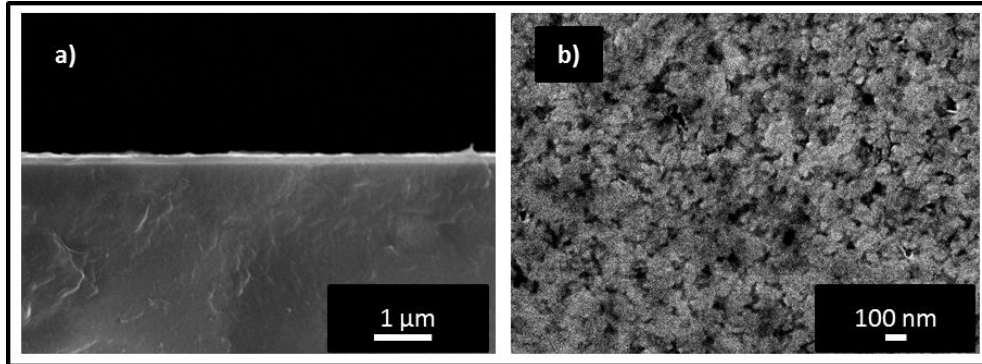
#### 4.4.2 ESMALTE DE ORO

Por otra parte, se ha estudiado el esmalte de Au como contacto inferior. Se ha realizado la caracterización estructural del soporte TR10 a través de la difracción de rayos X (Figura 84). Se observan las reflexiones de los picos (111), (200), (220) y (311) correspondientes a la fase cristalina de Au (JCPDS No 01-1172).



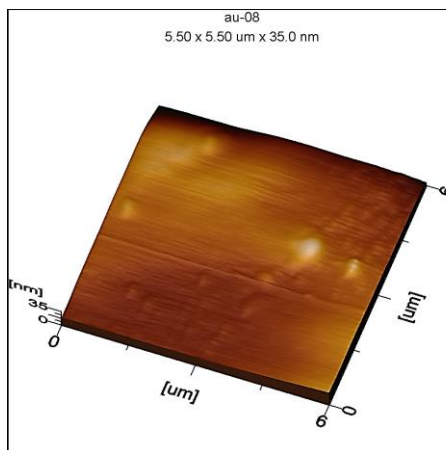
**Figura 84.** DRX del soporte TR10.

El análisis realizado a través del MEB muestra una capa fina uniforme con espesor de 150 nm (Figura 85a). Por otra parte, en la Figura 85b, se observa la morfología superficial del esmalte que destaca con una distribución homogénea de las partículas con un tamaño medio inferior a 50 nm.



**Figura 85.** Micrografía MEB del soporte TR10: (a) sección transversal y (b) superficial (vista frontal).

Los resultados obtenidos mediante el análisis de MFA determinan que la rugosidad media del esmalte de Au es de 13 nm (Figura 86).

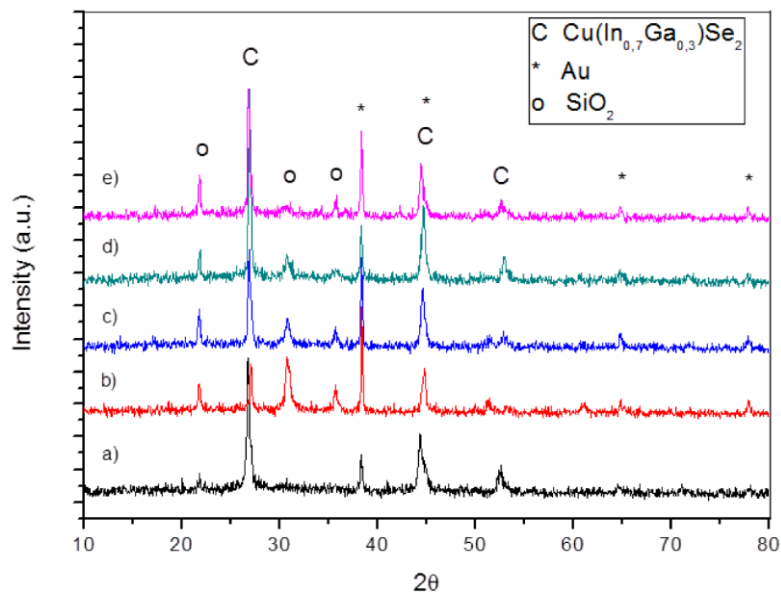


**Figura 86.** Topografía superficial obtenida mediante MFA del soporte TR10.

En la Figura 87 se muestran los resultados de la caracterización estructural de la capa de CIGS depositada sobre el soporte TR10 y posteriormente tratada térmicamente a diferentes temperaturas (200°C, 350°C, 400°C, 450°C y 500°C).



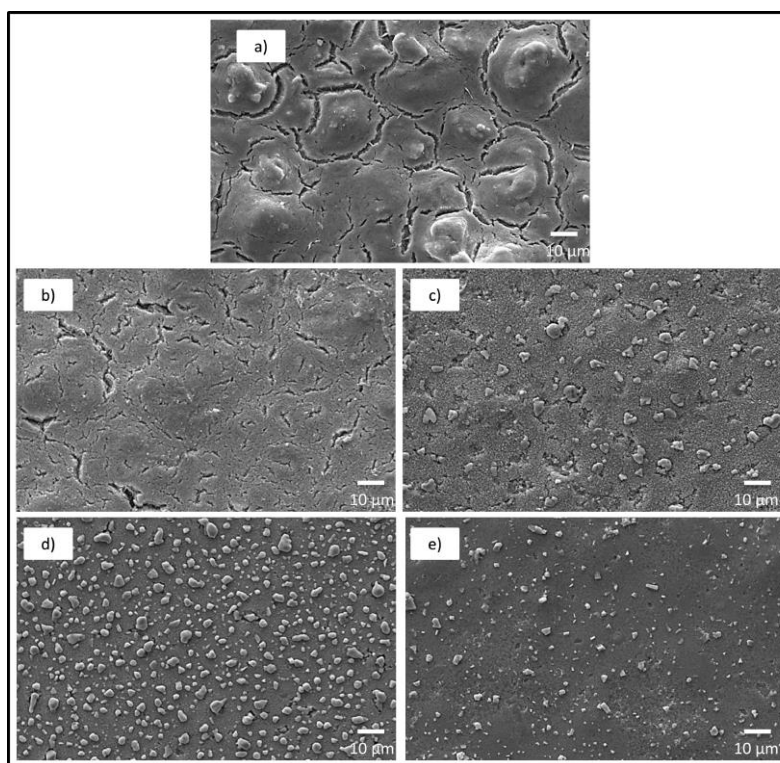
Los principales picos de difracción observados, pueden asignarse a la fase cristalina  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$  (JCPDS, No 35-1102). Además, se observa como las intensidades de reflexión aumentan con los cambios de temperatura de 200° a 500° C. También se observan picos adicionales a  $2\theta = 38.3, 64.9, 44.6$  y  $77^\circ$  los cuales pueden ser asignados a la fase cristalina del Au (JCPDS No 01-1172). Por último, los picos que aparecen a ángulos de  $2\theta = 21,8, 30,8$  y  $35,7^\circ$  se corresponden con la fase cristalina  $\text{SiO}_2$  (JCDPS No 76-0939) y la cual proviene del soporte cerámico. También cabe resaltar, que no se observan picos secundarios durante la formación de la fase CIGS.



**Figura 87.** DRX de las muestras tratadas a diferentes temperaturas a) 200°C, b) 350°C, c) 400°C, d) 450°C y e) 500°C.

En la Figura 88 se muestran las imágenes de MEB de la superficie de las muestras selenizadas a las diferentes temperaturas. Se puede observar como la

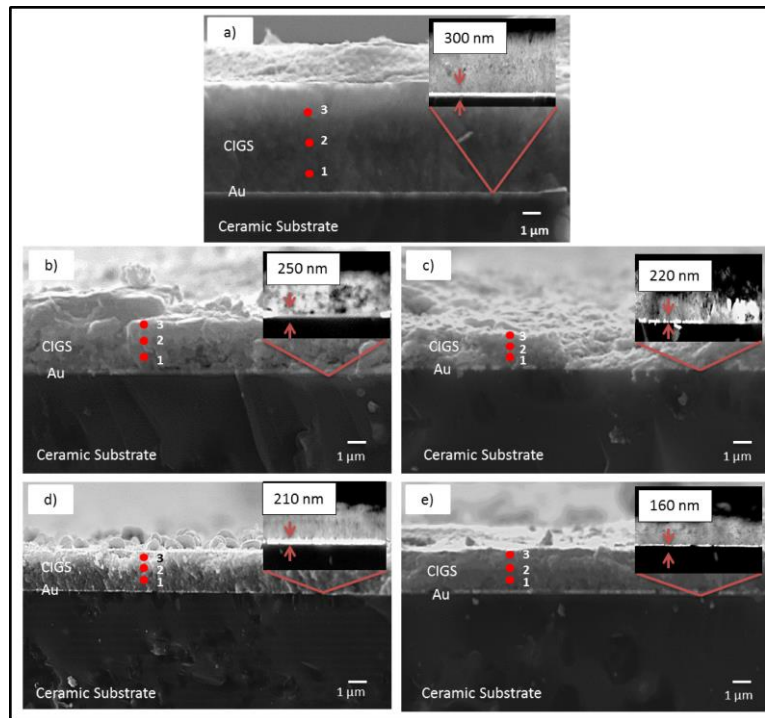
cristalinidad va aumentando a medida que aumenta la temperatura. Estos resultados están de acuerdo con lo observado en las DRX. A partir de 400°C se empiezan a formar mayor número de cristalizaciones en superficie, siendo las muestras tratadas a 450°C y 500°C las que presentan una morfología superficial más homogénea y sin la presencia de grietas.



**Figura 88.** Imágenes MEB de la superficie de la capa de CIGS

En la Figura 89 se muestran las imágenes MEB de la sección transversal de las muestras preparadas. Se observa en todos los casos la formación de una capa de CIGS homogénea y compacta. A  $T=200^{\circ}\text{C}$  el espesor de la capa de CIGS es muy superior al resto de los casos. Esto es debido a que a tan baja temperatura

no se ha eliminado la materia orgánica de la tinta. A partir de 350°C ya se observa una capa de CIGS con el espesor adecuado de  $\sim 1,5\mu\text{m}$  donde se empiezan a observar la cristalización de dicho compuesto. La muestra que presenta una mejor cristalinidad es la muestra tratada a 450°C. En cuanto al contacto metálico de oro, se observa que el espesor de este va disminuyendo a medida que se va aumentando la temperatura del tratamiento térmico.



**Figura 89.** Imágenes MEB de la sección transversal de las muestras de CIGS sobre el soporte TR10.

La composición química de las capas de CIGS se ha determinado mediante el detector de energías dispersivas EDX. Se ha hecho un análisis semi-

cuantitativo a lo largo de tres zonas diferentes (indicadas como 1, 2 y 3 en las micrografías de la Figura 89). En la Tabla 27 se muestran los resultados.

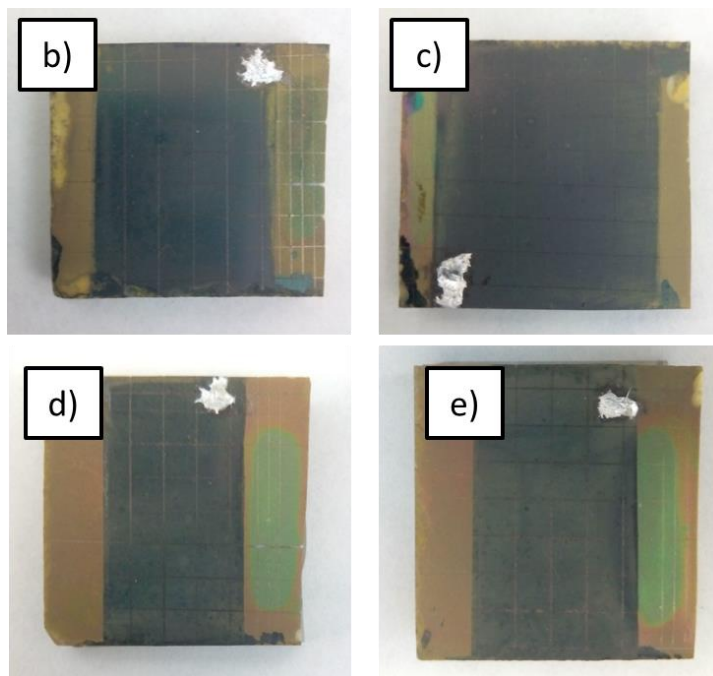
Los resultados muestran una ligera difusión de Au hacia la capa de CIGS. Esto explica la disminución del espesor de la capa de Au (al ir aumentando la temperatura) observada en las micrografías de la Figura 89. La muestra que presenta mejor composición química es la muestra “d”. En este caso, se ha obtenido la relación de  $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga}=1,08$  y  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0,26$  muy próxima a la de partida ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga}=0,9$  y  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0,3$ ). En el resto de muestras se observa una baja concentración de selenio en la estructura. En las muestras a menor temperatura esto puede ser debido a que no ha terminado de incorporarse todo el selenio debido a la falta de temperatura. Sin embargo, en contra de lo esperado, en la muestra a  $T=550^{\circ}\text{C}$  también se ha observado un déficit de selenio. En este caso, la razón podría ser a que ha reaccionado la mayor parte de este con el Au formándose la fase de  $\text{AuSe}_2$ .

**Tabla 27.** EDX de la capa de CIGS sobre el soporte TR10. Resultados en % en peso.

	Zona de análisis	Cu	In	Ga	Se	Au	Cu/In+Ga	Ga/In+Ga
<b>a)</b>	1	29.82	19.85	7.60	42.73	-	1.08	0.27
	2	28.40	19.76	8.17	43.67	-	1.01	0.29
	3	29.67	19.66	8.95	41.72	-	1.03	0.31
<b>b)</b>	1	22.95	49.06	11.68	15.38	0.93	0.37	0.19
	2	15.06	62.98	13.88	8.08	-	0.19	0.18
	3	13.05	65.82	12.63	8.50	-	0.16	0.16
<b>c)</b>	1	30.63	31.87	12.44	21.04	4.02	0.69	0.28
	2	41.78	19.53	6.60	30.08	2.01	1.59	0.25
	3	32.86	22.72	8.23	34.95	1.24	1.06	0.26
<b>d)</b>	1	22.45	17.51	5.27	51.42	3.35	0.98	0.23
	2	24.48	16.70	5.78	52.05	0.99	1.08	0.26
	3	25.86	17.46	6.31	49.44	0.93	1.08	0.27
<b>e)</b>	1	34.43	19.68	3.89	35.23	6.77	1.46	0.16
	2	33.48	21.07	4.51	37.03	3.91	1.30	0.17
	3	24.71	21.10	15.51	37.49	1.19	0.67	0.42

En la Figura 90, se muestran las imágenes de los dispositivos fotovoltaicos desarrollados. Se han preparado dispositivos sobre las muestras tratadas a 350°C, 400°C, 450°C y 500°C. En la muestra “a” tratada a 200°C, no se ha continuado el estudio ya que esta muestra se ha tratado a una temperatura muy

inferior al resto y como se ha observado anteriormente la estructura de CIGS no se ha desarrollado completamente.



**Figura 90.** Imagen de los dispositivos desarrollados b) 350°C, c) 400°C, d)450°C y e) 500°C.

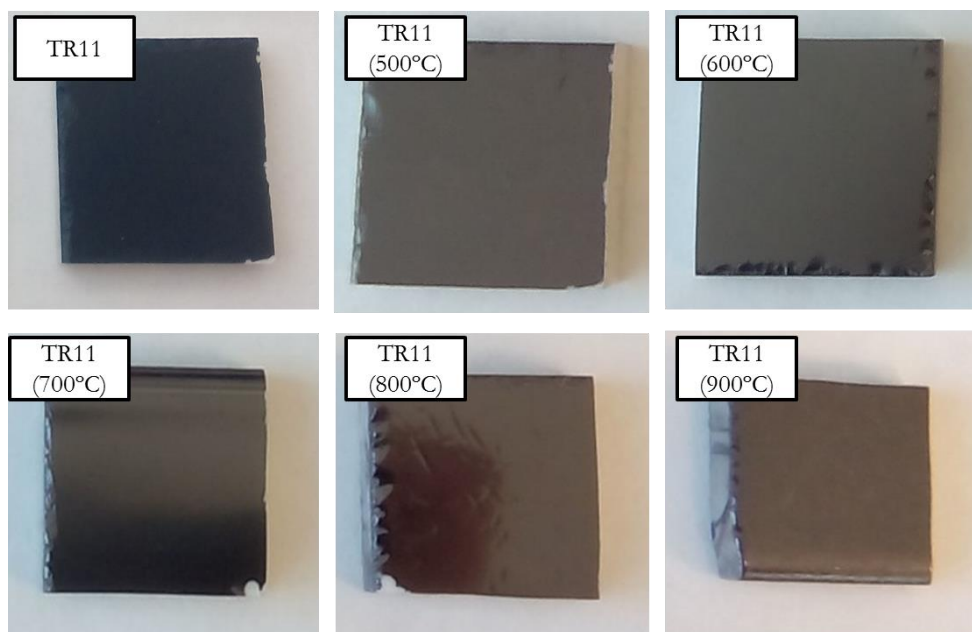
En la Tabla 28 se muestran los resultados de los parámetros eléctricos de las células solares de CIGS fabricadas. No se ha logrado en ningún caso obtener una buena medida de la corriente eléctrica. Este hecho podría ser debido a que a temperaturas más bajas no se ha formado correctamente la estructura de CIGS, mientras que a temperaturas más elevadas el problema ha sido que el selenio ha reaccionado con el contacto inferior de Au y por lo tanto no se ha obtenido un buen contacto metálico.

**Tabla 28.** Parámetros eléctricos de las muestras obtenidas.

Muestra	$\eta$ (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)
b	-	0	0,0009	-
c	-	0	0,014	-
d	0,001	24,77	0,016	24,98
e	-	-	-	-

#### 4.4.3 ESMALTE DE MOLIBDENO

Por último, se ha realizado un estudio preliminar de un nuevo esmalte de Mo. En la Figura 91 se muestran las imágenes de la muestra TR11 antes y después de realizar los tratamientos térmicos. Visualmente se observa como la superficie va evolucionando de un tono de color azul oscuro hasta llegar a una tonalidad gris metálico a partir de 700°C. A partir de 800°C también se observan la aparición de grietas superficiales.

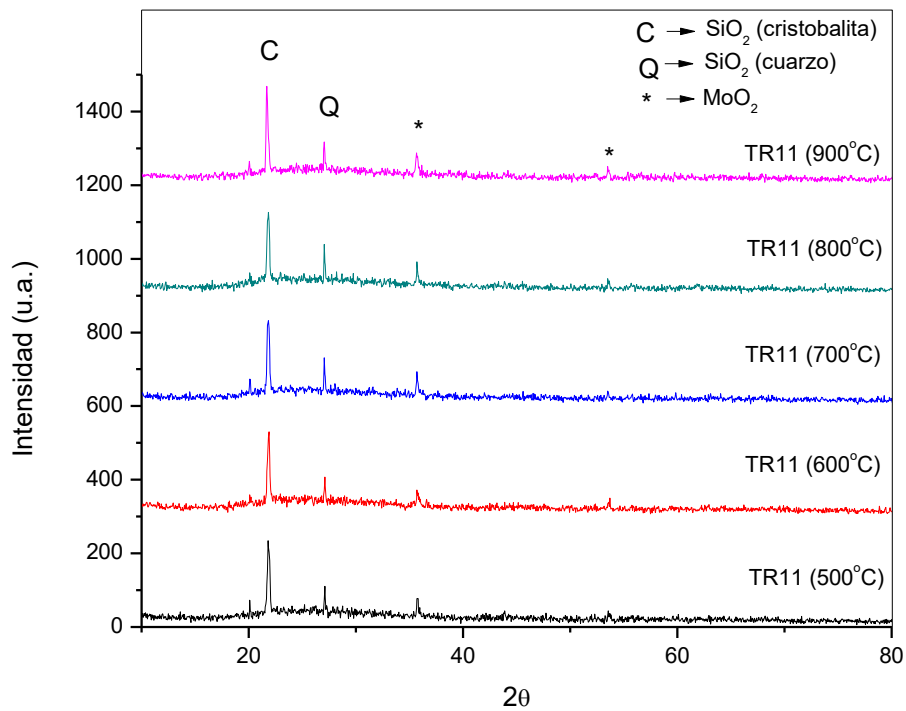


**Figura 91.** Imagen de la muestra TR11.

En la Figura 92 se muestran los resultados de la caracterización estructural a través de la DRX. Se observa la presencia de fases de  $\text{SiO}_2$  procedentes de la composición del propio esmalte. También se observan la presencia de dos picos a  $35,79^\circ$  y a  $53,6^\circ$  2Theta con una baja intensidad que se pueden



relacionar con la fase de  $\text{MoO}_2$ . Esto podría indicar que se ha reducido el estado de oxidación de Mo VI ( $\text{MoO}_3$ ) a Mo IV ( $\text{MoO}_2$ ). Sin embargo, no se observa la presencia del pico característico del Mo metálico que tendría que aparecer en  $40,5^\circ$  ( $2\theta$ ).



**Figura 92.** DRX de la muestra TR11 tratada en atmosfera reductora a las diferentes temperaturas.

La resistividad laminar se ha medido mediante un equipo de cuatro puntas. Los resultados se muestran en la Tabla 29. Se observa que hay una tendencia a la mejora de la resistencia laminar a medida que se ha aumentado la  $T^a$  del tratamiento térmico. Sin embargo, si comparamos estos valores con el obtenido en el Mo aplicado mediante “sputtering” sobre el soporte cerámico

#### 4.4. Esmaltes conductores como contacto inferior en las células tipo CIGS

---

esmaltado (0,4 Ohm/cuadro) podemos observar que están un orden de magnitud por encima. Por este motivo, de momento no se ha continuado con el ensamblaje del dispositivo solar ya que no se ha conseguido un buen contacto eléctrico inferior.

**Tabla 29.** Resultados de la medida de la resistencia laminar.

	TR11 (500°C)	TR11 (600°C)	TR11 (700°C)	TR11 (800°C)	TR11 (900°C)
Resistencia Laminar (kohm/cuadro)	-	70	0,9	0,8	0,8

#### **4.4.4 CONCLUSIONES**

En este apartado, se han estudiado esmaltes conductores innovadores para su utilización como alternativa al contacto metálico inferior de Mo (aplicado vía “sputtering”) en las células fotovoltaicas de capa delgada.

Se ha estudiado la influencia del tratamiento térmico de selenización sobre el acoplamiento entre la capa de CIGS y el contacto inferior de Ag. Se ha observado que a partir de 200°C, el Se reacciona con la Ag formando el compuesto  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Esto hace que se pierda el contacto eléctrico inferior y por lo tanto no se ha podido finalizar el dispositivo fotovoltaico.

También se ha estudiado las propiedades superficiales de un esmalte en base a Au y su acoplamiento a la capa de CIGS. Se han estudiado diversos tratamientos térmicos. Se ha observado a través del MEB que la capa de Au va disminuyendo a la vez que va aumentando la temperatura del tratamiento de selenización. Se han completado los dispositivos fotovoltaicos en las muestras tratadas a 350°C, 400°C, 450°C y 500°C. Se ha obtenido un mejor resultado tanto a nivel composicional de la capa de CIGS como de respuesta eléctrica del dispositivo en la muestra tratada a  $T=450^\circ\text{C}$ .

Por último, se ha estudiado un nuevo esmalte en base a  $\text{MoO}_3$ . Se han estudiado diversos tratamientos térmicos en atmosfera reductora con el fin de obtener Mo metálico. Se han analizado estructuralmente las muestras y en ningún caso se ha observado la formación de la fase Mo. Las medidas de resistencia laminar muestran como estos valores mejoran al aumentar la

#### *4.4. Esmaltes conductores como contacto inferior en las células tipo CIGS*

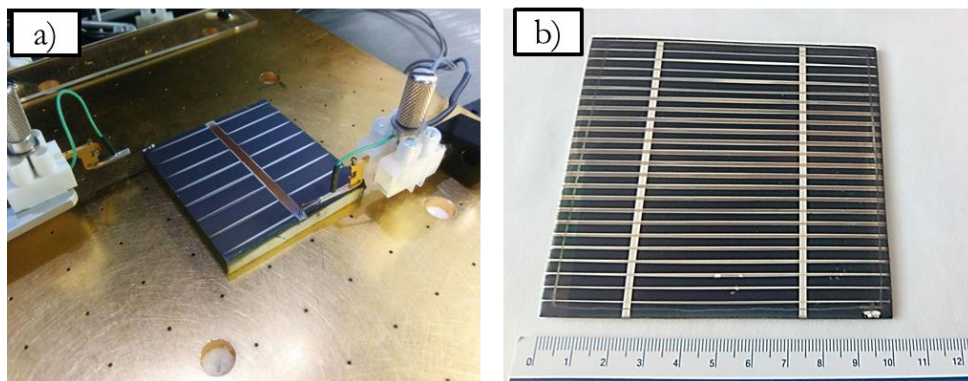
---

temperatura del tratamiento térmico de reducción. Sin embargo, no se ha llegado a obtener un valor

## 4.5 RE-ESCALADO E INTEGRACIÓN ARQUITECTÓNICA DE LAS CÉLULAS DE CIGS

### 4.5.1 RE-ESCALADO

Siguiendo el proceso de fabricación de la célula solar descrito en el capítulo 3, se han realizado mini módulos de  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  y de  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ . Sin embargo, no se han marcado mini celdillas de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ , sino que se ha depositado una malla metálica sobre los mini módulos con una combinación de dos contactos eléctricos “buses” and “fingers” como se puede observar en la Figura 93. Ambos contactos eléctricos (“buses” and “fingers”) se depositan utilizando una máscara de acero inoxidable por evaporación de una capa de Ag mediante la técnica de evaporación térmica.



**Figura 93.** Imagen de los protoipo de CIGS sobre laminados cerámicos de a)  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  y b)  $10 \times 10 \text{ cm}^2$

Las medidas eléctricas realizadas sobre este soporte se presentan en la Tabla 30.

**Tabla 30.** Medidas eléctricas del dispositivo desarrollado sobre los sustratos cerámicos de 5x5cm<sup>2</sup> y de 10x10cm<sup>2</sup>.

Muestra	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF (%)	Eficiencia (%)
5x5 cm <sup>2</sup>	6,47	291,0	27,0	0,5
10x10 cm <sup>2</sup>	0,92	191,7	26,8	0,05

Las pérdidas de eficiencia al re-escalar los soportes de 2,5x2,5 cm<sup>2</sup> a 5x5 cm<sup>2</sup> y 10x10 cm<sup>2</sup> está relacionada principalmente con la disminución de corriente (Jsc). Esta pérdida de corriente tiene que ver con el aumento del tamaño del dispositivo. Es destacable que los valores de voltaje (Voc) no disminuyen en la misma medida que la corriente, siendo este un factor de relevancia en la posible utilidad del dispositivo.

#### 4.5.2 ESTUDIO INTEGRACIÓN ARQUITECTÓNICA

Se ha realizado un estudio de una instalación solar fotovoltaica en base a los módulos de 5x5 cm<sup>2</sup> desarrollados anteriormente. Para ello se han considerado los consumos estimados según las necesidades de una vivienda familiar.

Para el estudio se han utilizado los elementos que se muestran en la Tabla 31. Como se puede observar se han estimado el uso de 1638 módulos de CIGS de 5x5 cm<sup>2</sup> como el que se ha visto en la Figura 93. Además, se han incluido para el estudio un regulador de carga, 12 baterías y un inversor de corriente. Para la elección del regulador se ha tenido en cuenta los valores de tensión del sistema y los parámetros de los módulos fotovoltaicos. Para la elección de la batería se ha tenido en cuenta la energía necesaria, la tensión del sistema, así como la profundidad de descarga y la autonomía de dicho sistema.

**Tabla 31.** Materiales utilizados en la instalación fotovoltaica.

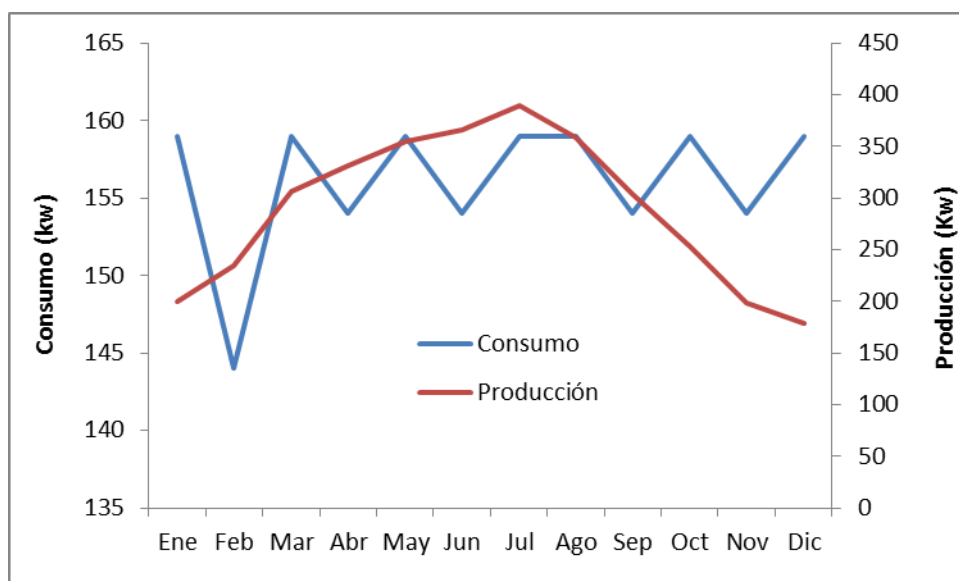
Material	Cantidad
Célula fotovoltaica CIGS (5x5 cm <sup>2</sup> )	1638 unidades
Regulador de carga	1 unidad
Batería	12 unidades
Inversor de corriente	1 unidad

En la Figura 94 se muestra un ejemplo de la integración arquitectónica en edificación de estos módulos de CIGS. Estos módulos se pueden integrar tanto en fachadas como en los tejados.



**Figura 94.** Ejemplo Integración CIGS BIPV desarrollado por *Manz CIGS Technology*. (Fuente [www.manz.com](http://www.manz.com))

Una vez seleccionados todos los componentes de la instalación solar fotovoltaica, se ha realizado una comparativa entre consumos y producción estimados a lo largo de un año. Los resultados se muestran en la Figura 95. Se ha conseguido producir un total de 3473 Kw de energía a lo largo de 1 año, mientras que el consumo total de la vivienda asciende a 1873 Kw. Estos resultados demuestran la efectividad de esta tecnología a la hora de autoabastecer una vivienda. Además, se ha calculado una reducción de 1882 Kg/año la emisión de gases de efecto invernadero (CO<sub>2</sub>) a la atmosfera.



**Figura 95.** Comparativa entre el consumo y la producción estimada de energía durante 1 año.



### **4.5.3 CONCLUSIONES**

Se han desarrollado módulos de  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  y  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  de CIGS en base a laminados cerámicos. Se han medido los parámetros eléctricos de estos dispositivos obteniéndose valores de eficiencia comprendidos entre el 0,5% y el 0,05%. Esta pérdida de eficiencia con respecto a los dispositivos desarrollados en el resto de la tesis doctoral, se relaciona principalmente a la disminución de la corriente ( $J_{sc}$ ).

Se ha realizado un estudio de integración arquitectónica de los módulos de  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ . Se ha estimado su instalación sobre una vivienda familiar con un uso estándar de la misma. Los resultados muestran la necesidad de la instalación de 1638 celdas de  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  para autoabastecer a la vivienda durante todo el año.



# **CAPÍTULO 5**

## Conclusiones

---



## **5. CONCLUSIONES**

Finalmente, se presentan las conclusiones generales del trabajo desarrollado en esta tesis doctoral.

En primer lugar, para llevar a cabo el desarrollo de las células solares de CIGS, se ha sintetizado el calcogenuro con estructura  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$  a través de un método de bajo coste y fácil reproducibilidad como es la co-precipitación de sales metálicas en medio acuoso. Posteriormente se ha formulado la tinta y se ha depositado, utilizando el método de Dr. Blade, sobre los diversos sustratos cerámicos estudiados.

Se ha demostrado que los laminados cerámicos pueden actuar como sustratos de las células fotovoltaicas de tipo CIGS. Si se analizan los resultados, se puede observar una ligera mejora de los parámetros eléctricos a la vez que se aumenta la cantidad de elementos alcalinos en la composición del esmalte, hasta llegar a un límite en el cual ya no se mejoran estos parámetros. En general, todas las muestras presentan valores de eficiencia por encima del 2%. Comparando estos valores con el obtenido sobre un soporte de vidrio se observa que en casi todos los casos se mejora la respuesta eléctrica.

Por lo tanto, estos resultados han demostrado la utilidad de estos laminados cerámicos como elementos funcionales en los edificios que puedan incorporar nuevas funcionalidades fotovoltaicas.

Por otro lado, se han desarrollado nuevos laminados de gres porcelánico en base a la introducción de residuos de diferente tipología. Se han conseguido

formular composiciones de soportes cerámicos de alta gresificación (porosidad inferior al 0.1%) con hasta un 20% en peso de materiales procedentes del reciclaje en su composición, permitiendo además la reducción en 20° C la temperatura de sinterización con el ahorro energético que ello conlleva. Además, se ha desarrollado un engobe y un esmalte para los soportes de gres porcelánico, con la introducción de vidrio procedente del reciclado y chamota. Se ha completado el estudio con el desarrollo del dispositivo fotovoltaico sobre estos soportes ecológicos. Se ha demostrado la compatibilidad de este nuevo sustrato con del dispositivo fotovoltaico de CIGS a través de las técnicas de caracterización de DRX, MEB y las medidas eléctricas. Se han obteniendo valores de respuesta eléctrica cercanos a los obtenidos en los laminados cerámicos anteriores.

Se han estudiado diversas composiciones de materiales vitrocerámicos con el fin de obtener un soporte apto para su utilización como soporte de fotocélulas de capa fina a partir de calcogenuros. Tras un exhaustivo estudio de la técnica de fabricación de materiales vitrocerámicos, se han diseñado dos composiciones a partir de material reciclado (vidrio y cenizas), siguiendo los diagramas de Ginsberg, de Raschin-Tschetverikov y de Lebedeva. La ruta de síntesis del material vitrocerámico utilizada en este trabajo sigue el proceso cerámico industrial de baldosas cerámicas, que incluye la molturación por vía húmeda y el prensado uniaxial del polvo cerámico humectado para facilitar la operación de prensado y garantizar la calidad de las piezas prensadas. Con el fin de evaluar la cristalización del sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , se han estudiado diversos tratamientos térmicos y se ha realizado el seguimiento de las fases formadas a través de DRX.

Por último, se han estudiado 3 esmaltes conductores en base a Ag, Au y Mo en vistas a su utilización como contacto inferior en sustitución de la capa de Mo. Con ello, se consigue un procesado más sencillo debido a que se evita el uso de tecnologías de alto vacío, las cuales son necesarias para la aplicación del Mo.

En primer lugar, se ha estudiado estructural, morfológica y eléctricamente los esmaltes de Ag y Au. Sobre ellos, se ha depositado el calcogenuro CIGS y se han estudiado diferentes tratamientos térmicos. Se ha demostrado que el esmalte de Ag reacciona con el Se durante el tratamiento térmico de selenización formando el compuesto  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . A través del MEB se observa como la capa de Ag migra hacia la parte superior de la capa de CIGS, perdiéndose el contacto metálico inferior. Debido a esto, no se han podido finalizar los dispositivos fotovoltaicos.

Con respecto al esmalte de oro, se ha demostrado la buena compatibilidad entre esta capa y la del compuesto CIGS. Se observa, mediante el MEB, que al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, el espesor de la capa de Au va disminuyendo. Los estudios indican que se ha obtenido una mejor cristalización de la capa de CIGS 26 en la muestra tratada a  $T=450^\circ\text{C}$  presentando una relación de  $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga}=1,08$  y  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0,26$ . El resto de muestras presentan menor cristalinidad de la capa de CIGS. Se han desarrollado dispositivos sobre las muestras tratadas a  $T=350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ . Sin embargo, no se ha podido obtener datos de las medidas eléctricas. Esto se podría explicar debido a que el espesor de la capa de Au es muy reducido en todos los casos y a la hora de hacer las correspondientes medidas eléctricas no hay suficiente contacto eléctrico.

También, se ha estudiado un nuevo esmalte conductor en base a una tinta de  $\text{MoO}_3$ . En este caso se han realizado diversos tratamientos térmicos en atmosfera reductora con el fin de reducir el  $\text{MoO}_3$  a Mo y poder así conseguir un buen contacto metálico. A través del análisis estructural, mediante DRX, no se ha podido observar la formación de la fase Mo. Sin embargo, en las medidas de resistencia laminar si que se observa una tendencia de mejora de la resistencia laminar. Se han obtenido valores por debajo de 1 kohm/cuadro a partir de temperaturas de 700°C. No obstante, estos valores siguen estando lejanos a los medidos en el Mo aplicado vía sputtering sobre el soporte cerámico, en donde se tiene un valor de resistencia laminar de 0,4 ohm/cuadro.

Para finalizar, se ha estudiado el re-escalado y la integración arquitectónica de estos módulos fotovoltaicos de CIGS sobre los laminados cerámicos. Se ha demostrado la eficiencia de estos dispositivos, mostrando una producción de energía necesaria para autoabastecer a una vivienda familiar durante 1 año.



# **Divulgación de este trabajo**

---



## DIVULGACIÓN DE ESTE TRABAJO

### ARTÍCULOS PUBLICADOS

1. D. Fraga, S. Allepuz, C. Lázaro, V.R. Trilles, and Juan B. Carda, Incorporación de residuos derivados de la fabricación cerámica y del vidrio reciclado en el proceso cerámico integral, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2012, 51, 139-144.
2. Diego Fraga, Teodora Stoyanova Lyubenova, Aitor Rey, Ivan Calvet, Rafael Martí, Juan B. Carda, Ceramic enamels as new back contacts for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based photovoltaic tile, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2015, 12, 4, 728-737.
3. D. Fraga, T. Stoyanova Lyubenova, R. Martí, I. Calvet, E. Barrachina and J.B. Carda, Ecologic ceramic substrates for CIGS solar cells, *Ceramics International*, 2016, 42 (6), 7148-7154.
4. D. Fraga, T. Stoyanova Lyubenova, R. Martí, I. Calvet, E. Barrachina and J.B. Carda, Effect of alkali doping on CIGS photovoltaic ceramic tiles, *Solar Energy*, 2017, 147, 1-7.

Además, se han publicado y participado en otros trabajos:

1. L. Oliveira, T. Lyubenova, R. Martí, D. Fraga, A. Rey, V. Kozhukharov, J. Carda, In-situ sol-gel synthesis and thin film deposition of Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, **2013**, 48, 6, 559-566.

2. D. Fraga, R. Martí, T. Stoyanova Lyubenova, L. Ladeira de Oliveira, I. Calvet, J.B. Carda, Obtención de estructuras fotovoltaicas tipo kesterita (CZTS), *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2014, 53, 6, 260-264.
3. E. Barrachina, José Antonio Martín, D. Fraga, I. Calvet, Juan Bautista Carda, Desarrollo y caracterización de un nuevo esmalte antideslizante de textura lisa y de fácil limpieza para baldosas de gres porcelánico, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2015, 55 (2), 79-85.
4. I. Calvet, R. Martí, D. Fraga, A. Rey, T. Stoyanova Lyubenova and J. B. Carda, Development of photovoltaic ceramic tile based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  semiconductor, *Materials Letters*, 2015, 161, 636-639.
5. Ester Barrachina, Ivan Calvet, Diego Fraga, Juan Bautista Carda, Ceramic porcelain stoneware production using purified Spanish clays by means of the iron compounds and organic matter removal with physical methods, *Applied Clay Science*, **2016**, aceptado.
6. Rafael Martí, Teodora Stoyanova Lyubenova; Ivan Calvet ; Leonardo Oliveira; Diego Fraga; Juan Carda, Easy and low-cost aqueous precipitation method to obtain  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  thin layers, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2017, 161, 432-438.
7. Iván Calvet, Ester Barrachina; Diego Fraga; Juan B Carda; Fernando Martinez-Julian, Noèlia Carbó, Study of CZTSSe growth by chemical

route onto alternative substrates, *Thin Solid Films*, **2017**, enviado para su publicación.

CONGRESOS NACIONALES

1

**Autores/as:** D. Fraga, F. Gómez, S. Allepuz, C. Lázaro, V.R. Trilles, and Juan B. Carda

**Título:** “Incorporación de residuos derivados de la fabricación cerámica y del vidrio reciclado en el proceso cerámico integral”.

**Tipo de participación:** Poster

**Congreso:** IV CLECV (Congreso Luso-Espanhol de Ceramica e Vidro)

**Lugar de celebración:** Aveiro (Portugal)

**Año:** 2011

---

2

**Autores/as:** J. B. Carda, R. Martí, D. Fraga, M. C. Peiro, I. Nuñez, L. Oliveira and X. de la Fuente

**Título:** “New developments in the ceramic industry in times of crisis”.

**Tipo de participación:** Comunicación oral

**Congreso:** IV CLECV (Congreso Luso-Espanhol de Ceramica e Vidro)

**Lugar de celebración:** Aveiro (Portugal)

**Año:** 2011

---

3

**Autores/as:** D. Fraga, J. B. Carda, C. Lazaro, V.R. Trilles, S. Allepuz, F. Gomez.

**Título:** “Desarrollo de una baldosa cerámica ecológica a partir de materiales reciclados”.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** 15ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica y 9ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la RSEQ

**Lugar de celebración:** Girona (España)

**Año:** 2012

---

**4**

**Autores/as:** R. Martí, L. Oliveira, D. Fraga, T. Stoyanova, J. Carda

**Título:** Síntesis vía húmeda y caracterización de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** 15ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica y 9ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la RSEQ

**Lugar de celebración:** Girona (España)

**Año:** 2012

---

**5**

**Autores/as:** I. Cervera, J. Llop, D. Fraga, J.P. Pascual Cosp, J.B. Carda

**Título:** Búsqueda de nuevas funcionalidades en las baldosas cerámicas a través de la proyección térmica.

**Tipo de participación:** Comunicación oral

**Congreso:** LII Congreso Anual Burgos 2012. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

**Lugar de celebración:** Burgos (España)

**Año:** 2012

---

**6**

**Autores/as:** R. Martí, L. Oliveira, T. Todorov, T. Stoyanova Lyubenova, D. Fraga, M. Ocaña, E.Chassaing, D. Lincot, J.B. Carda

**Título:** Estructuras fotovoltaicas de tipo CIGS, nuevo método de síntesis: Precipitación de selenitos

**Tipo de participación:** Comunicación oral

**Congreso:** LII Congreso Anual Burgos 2012. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

**Lugar de celebración:** Burgos (España)

**Año:** 2012

---

7

**Autores/as:** D. Fraga, R. Martí, T. Stoyanova Lyubenova, L. Ladeira de Oliveira, D. Lincot, E. Chassaing, J.B. Carda.

**Título:** Obtención de estructuras fotovoltaicas tipo kesterita, CZTS

**Tipo de participación:** Comunicación oral

**Congreso:** LII Congreso Anual Burgos 2012. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

**Lugar de celebración:** Burgos (España)

**Año:** 2012

---

8

**Autores/as:** D. Fraga, T. Stoyanova Lyubenova, R. Martí, A. Rey, I. Calvet, J. B. Carda

**Título:** Métodos de bajo coste para la deposición de capas delgadas absorbedoras en dispositivos fotovoltaicos

**Tipo de participación:** Poster

**Congreso:** XI Reunión Nacional de Electrocerámica

**Lugar de celebración:** Zaragoza (España)

**Año:** 2013

---

9

**Autores:** T. Stoyanova Lyubenova, D. Fraga, R. Martí, A. Rey, J. B. Carda

**Título:** Estudio morfológico de películas delgadas de células solares fotovoltaicas para aplicaciones de integración arquitectónica

**Tipo de participación:** Poster

**Congreso:** XI Reunión Nacional de Electrocerámica



**Lugar de celebración:** Zaragoza (España)

**Año:** 2013

---

**10**

**Autores/as:** Fernando Gomez, Francisco Camarasa, Jordi Llop, M. Dolors Notari, Diego Fraga.

**Título:** Gres porcelánico a partir de residuos de vidrio

**Tipo de participación:** Comunicación oral

**Congreso:** Curso de verano. Ciência y tecnología de los materiales cerámicos: retos del siglo XXI.

**Lugar de celebración:** Villarreal (España)

**Año:** 2013

---

**11**

**Autores/as:** D. Fraga, R. Martí, A. Rey, I. Calvet, T.S. Lyubenova, J.B. Carda

**Título:** Esmaltes Conductores como Contacto Inferior de Células Fotovoltáicas.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** LIII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. XII Congreso del Técnico Cerámico

**Lugar de celebración:** L'Alcora (Castellón, España)

**Año:** 2013

---

**12**

**Autores/as:** I. Calvet, R. Martí, A. Rey, D. Fraga, T.S. Lyubenova, J.B. Carda

**Título:** Estudio de cerámica fotovoltaica en base a kesterita

**Tipo de participación:** Comunicación Oral

**Congreso:** LIII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. XII Congreso del Técnico Cerámico

**Lugar de celebración:** L'Alcora (Castellón, España)

**Año:** 2013

---

**13**

**Autores/as:** Rafael Martí, Teodora Stoyanova Lyubenova, Aitor Rey, Diego Fraga, Ivan Calvet, Juan B. Carda

**Título:** Síntesis de Semiconductor Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Mediante Métodos de Coprecipitación y Solvothermal para Aplicaciones en Baldosas Fotovoltáicas.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** LIII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. XII Congreso del Técnico Cerámico

**Lugar de celebración:** L'Alcora (Castellón, España)

**Año:** 2013

---

**14**

**Autores/as:** I. Calvet, R. Dimova, R. Martí, D. Fraga, A. Rey, E. Barrachina, T. Stoyanova Lyubenova y J. Carda

**Título:** Síntesis y deposición de nanopartículas de CZTS sobre sustrato cerámico.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** 16<sup>a</sup> Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica y 10<sup>a</sup> Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la RSEQ. (QIES14)

**Lugar de celebración:** Almería (España)

**Año:** 2014

---

**15**

**Autores/as:** T. S. Stoyanova, D. Fraga, E. Barrachina, R. Martí, I. Calvet, A. Rey, J. Llop y J.B. Carda

**Título:** Desarrollo de nuevas funcionalidades para la industria cerámica.

**Tipo de participación:** Comunicación oral

**Congreso:** 16ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica y 10ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la RSEQ. (QIES14)

**Lugar de celebración:** Almería (España)

**Año:** 2014

---

16

**Autores/as:** Diego Fraga, Rafael Martí, Iván Calvet, Aitor Rey, Ester Barrachina, Teodora Stoyanova and Juan B. Carda.

**Título:** Laminate low cost chalcogenide photovoltaic technology based on ceramic and glass substrates.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** 16ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica y 10ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la RSEQ. (QIES14)

**Lugar de celebración:** Almería (España)

**Año:** 2014

---

17

**Autores/as:** R. Martí, D. Fraga, I. Calvet, T. Stoyanova, J. B. Carda

**Tiulo:** Síntesis de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  mediante métodos de co-precipitación y solvotermal.

**Tipo de participación:** Comunicación oral

**Congreso:** LIV Congreso anual de la sociedad española de cerámica y vidrio.

**Lugar de celebración:** Badajoz (España)

**Año:** 2014

---

18

---

**Autores/as:** E. Barrachina, J. Llop, M. D. Abad, D. Fraga, R. Martí, I. Calvet, A. Rey, T. Stoyanova Lyubenova, J. B. Carda.

**Título:** Estudio de dos composiciones precursoras de material vitrocerámico con diferente contenido en CaO.

**Tipo de participación:** Poster

**Congreso:** LIV Congreso anual de la sociedad española de cerámica y vidrio.

**Lugar de celebración:** Badajoz (España)

**Año:** 2014

---

**19**

**Autores/as:** R. Dimova, I. Calvet, T. Stoyanova Lyubenova, D. Fraga, A. Rey, R. Martí, J. B. Carda.

**Título:** Estudio de suspensiones coloidales de nanopartículas de kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ .

**Tipo de participación:** Poster

**Congreso:** LIV Congreso anual de la sociedad española de cerámica y vidrio.

**Lugar de celebración:** Badajoz (España)

**Año:** 2014

---

CONGRESOS INTERNACIONALES

1

**Autores/as:** D. Fraga, A. Gyzova, S. Kozhukharov, S. Allepuz, C. Lázaro, V.R. Trilles, and Juan B. Carda

**Título:** “Development of New Ecological Ceramic Tiles by Recycling of Waste Glass and Ceramic Materials”

**Tipo de participación:** Poster

**Congreso:** Scientific Conference RU&SU’11

**Lugar de celebración:** Razgrad (Bulgaria)

**Año:** 2011

---

2

**Autores/as:** C. Lázaro, V. R. Trilles, F. Gómez, S. Allepuz, D. Fraga y J.B. Carda.

**Título:** “Incorporación de residuos derivados de la fabricación cerámica y del vidrio reciclado en el proceso cerámico integral”.

**Tipo de participación:** Comunicación oral

**Congreso:** CONGRESO MUNDIAL PARA LA CALIDAD DEL AZULEJO, QUALICER 2012

**Lugar de celebración:** Castellón (España)

**Año:** 2012

---

3

**Autores/as:** C. Lázaro, V. R. Trilles, F. Gómez, S. Allepuz, D. Fraga y J.B. Carda.

**Título:** “Ecological Ceramic Tiles obtained by Recycling of Wastes”.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** VII Encuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido

**Lugar de celebración:** Paris (Francia)

**Año:** 2012

---

4

**Autores/as:** D. Fraga, R. Martí, T. Lyubenova, L. Oliveira, A. Rey, S. Kozhukharov, J. Carda.

**Título:** “Solvothermal synthesis of CZTSSe for photovoltaic technology”.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** Scientific Conference RU&SU’12

**Lugar de celebración:** Razgrad (Bulgaria)

**Año:** 2012

---

5

**Autores:** L. Oliveira, T. S. Lyubenova, R. Martí, D. Fraga, A. Rey, V. Kozhukharov, J. B. Carda

**Título:** “In-situ sol-gel synthesis and thin film deposition of Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells”.

**Tipo de participación:** Presentación poster

**Congreso:** 60 Years of the University of Chemical Technology and Metallurgy

**Lugar de celebración:** Sofia (Bulgaria)

**Año:** Junio 2013

---

6

**Autores:** D. Fraga, T. Stoyanova Lyubenova, R. Martí, A. Rey, I. Calvet, Juan B. Carda

**Título:** “Kesterites-types (CZTS,Se) photovoltaic cells for novel building-integrated applications”.

**Tipo de participación:** Presentación poster

**Congreso:** 13th International Conference of the European Ceramic Society (ECerS 2013)

**Lugar de celebración:** Limoges (Francia)

**Año:** Junio 2013

---

7

**Autores:** D. Fraga, T. Stoyanova Lyubenova, R. Martí, A. Rey, I. Calvet, Juan B. Carda

**Título:** “New ceramic substrate for CIGS photovoltaic dispositive”.

**Tipo de participación:** Presentación poster

**Congreso:** 13th International Conference of the European Ceramic Society (ECerS 2013)

**Lugar de celebración:** Limoges (Francia)

**Año:** Junio 2013

---

8

**Autores:** T. Stoyanova Lyubenova, D. Fraga, A. Rey, R. Martí, S. Kozhukarov, J. Carda

**Título:** “Electrical and Morphological study of Mo thin films for solar cell applications”

**Tipo de participación:** Presentación poster

**Congreso:** Scientific Conference RU&SU’13

**Lugar de celebración:** Razgrad (Bulgaria)

**Año:** 01-02 de Noviembre 2013

---

9

**Autores/as:** O.J. Restrepo, Y. Bermudez, R.J. Rincón, D. Fraga, J. Llop, J.B. Carda.

**Título:** “Estudio de composiciones de pastas cerámicas con incorporación de mullitas obtenidas a partir de arcillas activadas térmicamente”

**Tipo de participación:** Comunicación oral

**Congreso:** XIII CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERÁMICO

**Lugar de celebración:** Castellón (España)

**Año:** 2014

---

10

**Autores/as:** Iván Calvet, Rafael Martí, Diego Fraga, Aitor Rey, Ester Barrachina, Radostina Dimova, Teodora Stoyanova and Juan B. Carda.

**Título:** “Synthesis and deposition of CZTS nanoparticles using a solvothermal method”

**Tipo de participación:** Comunicación oral

**Congreso:** VIII Encuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido

**Lugar de celebración:** Villarreal (España)

**Año:** 2014

---

11

**Autores/as:** Teodora Stoyanova Lyubenova, Aitor Rey, Diego Fraga, Rafael Martí, Iván Calvet, Juan B. Carda.

**Título:** “Synthesis of ceramic pigments by unconventional methods for novel ceramic decoration technologies”

**Tipo de participación:** Comunicación oral

**Congreso:** VIII Encuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido

**Lugar de celebración:** Villarreal (España)

**Año:** 2014

---

12

**Autores/as:** Diego Fraga, Rafael Martí, Iván Calvet, Aitor Rey, Ester Barrachina, Teodora Stoyanova and Juan B. Carda

**Título:** “Study of two new enamels as back contact for CIGS thin films by non-vacuum method”

**Tipo de participación:** Comunicación poster



**Congreso:** VIII Encuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido

**Lugar de celebración:** Villarreal (España)

**Año:** 2014

---

**13**

**Autores/as:** Diego Fraga, Rafael Martí, Iván Calvet, Aitor Rey, Ester Barrachina, Teodora Stoyanova and Juan B. Carda

**Título:** “Laminate low cost chalcogenide photovoltaic technology based on ceramic and glass substrates”

**Tipo de participación:** Comunicación poster

**Congreso:** VIII Encuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido

**Lugar de celebración:** Villarreal (España)

**Año:** 2014

---

**14**

**Autores/as:** E. Barrachina, D. Fraga, R. Martí, I. Calvet, A. Rey, T. Stoyanova Lyubenova, J. B. Carda

**Título:** “Pilot plant design for the glass-ceramics panels production”

**Tipo de participación:** Comunicación poster

**Congreso:** 18th Conference on glass and ceramics

**Lugar de celebración:** Nessebar (Bulgaria)

**Año:** 2014

---

**15**

**Autores:** Ivan Calvet; Ester Barrachina; Diego Fraga; Rafael Martí; Juan Bautista Carda

Castelló

**Título:** Development of Photovoltaic Ceramic Tiles based on kesterite semiconductor

**Tipo de participación:** Presentación oral

---

**Congreso:** 13th International Conference of the European Ceramic Society (ECerS 2015)

**Lugar de celebración:** Toledo (España)

**Año:** Junio 2015

---

**16**

**Autores:** Rafael Martí Valls y Diego Fraga Chiva

**Título:** Workshop of Ceramic Pigments

**Tipo de participación:** Presentación oral

**Congreso:** Thematic Intensive School on Conservation Science (Ceramic Materials)

**Lugar de celebración:** Toledo (España)

**Año:** Julio 2015

---

**17**

**Autores:** I. Calvet, E. Barrachina, D. Fraga, R. Martí, A. Rey, T. Stoyanova Lyubenova, J. B. Carda

**Título:** Baldosa cerámica fotovoltaica basada en la tecnología de capa fina

**Tipo de participación:** Presentación oral

**Congreso:** XIV CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERÁMICO

**Lugar de celebración:** Castellón (España)

**Año:** Febrero 2016

---

**18**

**Autores:** Diego Fraga, Ester Barrachina, Iván Calvet, Juan B. Carda

**Título:** Study of industrial waste as raw material to glass-ceramic material production

**Tipo de participación:** Presentación poster

**Congreso:** 6th EuCheMS Chemistry Congress

**Lugar de celebración:** Sevilla (España)

**Año:** 15 Septiembre 2016

---

**19**

**Autores:** Diana Aranzales, Juan Carda, Diego Fraga

**Título:** Oxidant agent's influence in grapheme synthesis

**Tipo de participación:** Presentación poster

**Congreso:** 6th EuCheMS Chemistry Congress

**Lugar de celebración:** Sevilla (España)

**Año:** 15 Septiembre 2016

---

**20**

**Autores:** Rafael Martí, Juan Carda, Teodora Stoyanova, Diego Fraga, Aitor Rey, Diana Aranzales, Iván Calvet, Esther Barrachina, Anna Peiró

**Título:** CuZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>4</sub> kesterites absorbers obtained by hydrothermal method

**Tipo de participación:** Presentación poster

**Congreso:** 6th EuCheMS Chemistry Congress

**Lugar de celebración:** Sevilla (España)

**Año:** 15 Septiembre 2016



# Anexo

---

Escribano, P., Carda, J., Cordoncillo, E., Esmaltes y pigmentos cerámicos, FAENZA EDITRICE IBERICA s.l.  
 E. Tortajada Esparza, D.G.E., I. Fernández de Lucio, 2008. La evolución tecnológica del distrito cerámico de Castellón: la contribución de la industria de fritas, colores y esmaltes. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 47, 57-80.  
 ASCER, Guía de la baldosa cerámica, 2011.  
 Oesterreich, T.D., Teuteberg, F., 2016. Understanding the implications of digitisation and automation in the context of Industry 4.0: A triangulation approach and elements of a research agenda for the construction industry. *Computers in Industry* 83, 121-139.  
 M. Raimondo, M.D., C. Zanelli, G. Guarini, A. Gozzi, F. Marani, L. Fossa, 2010. Processing and properties of large-sized ceramic slabs. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 49, 289-296.  
[www.sacmiiberica.com](http://www.sacmiiberica.com), in.  
 A. Gozzi, F.M., M. Dondi, M. Raimondo, C. Zanelli, 2009. Technological behaviour of low-thickness ceramic tile. *Ceramic World review* 83, 78-82.  
 Albors, J., Hervás, J.L., 2011. La industria cerámica europea en el siglo XXI. Retos tecnológicos y desafíos de la próxima década. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 45, 13-21.  
 Sánchez, E., García-Ten, J., Sanz, V., Moreno, A., 2010. Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. *Ceramics International* 36, 831-845.  
[www.kerajet.com](http://www.kerajet.com), in.  
 A. Barba, V.B., C. Feliu, J. García, F. Ginnés, E. Sanchez, V. Sanz, Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas, Castellón, 1997.  
 Zanelli, C., Raimondo, M., Guarini, G., Dondi, M., 2011. The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* 357, 3251-3260.  
 Tenorio Cavalcante, P.M., Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., Rocha e Almendra, E., 2004. The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware. *Ceramics International* 30, 953-963.  
 Dondi, M., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., Zanelli, C., 2016. Resistance to impact of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International* 42, 5731-5736.  
 Ghisellini, P., Cialani, C., Ulgiati, S., 2016. A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. *Journal of Cleaner Production* 114, 11-32.  
 Geissdoerfer, M., Savaget, P., Bocken, N.M.P., Hultink, E.J., 2017. The Circular Economy – A new sustainability paradigm? *Journal of Cleaner Production* 143, 757-768.  
 Winans, K., Kendall, A., Deng, H., 2017. The history and current applications of the circular economy concept. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 68, 825-833.  
 Pomponi, F., Moncaster, A., 2017. Circular economy for the built environment: A research framework. *Journal of Cleaner Production* 143, 710-718.  
 Kobza, N., Schuster, A., 2016. Building a responsible Europe - the value of circular economy. *IFAC-PapersOnLine* 49-29, 111-116.

Raimondo, M., Zanelli, C., Matteucci, F., Guarini, G., Dondi, M., Labrincha, J.A., 2007. Effect of waste glass (TV/PC cathodic tube and screen) on technological properties and sintering behaviour of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International* 33, 615-623.

Andreola, F., Barbieri, L., Karamanova, E., Lancellotti, I., Pelino, M., 2008. Recycling of CRT panel glass as fluxing agent in the porcelain stoneware tile production. *Ceramics International* 34, 1289-1295.

Rambaldi, E., Carty, W.M., Tucci, A., Esposito, L., 2007. Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body. *Ceramics International* 33, 727-733.

Luz, A.P., Ribeiro, S., 2007. Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures. *Ceramics International* 33, 761-765.

Escribano, P., Carda, J., Cordoncillo, E., Esmaltes y pigmentos cerámicos, 2001.

Rincon, J.M., Fonaments i aplicacions dels materials, 1994.

Holland, W., Beall, G.H., Glass Ceramic Technology, in: I. John Wiley & Sons (Ed.), 2012.

Strand, Z., Glass-ceramic materials: liquid phase separation, nucleation and crystallization in glazes, 1986.

Romero, M., Rincon, J.M., 2000. El proceso de vitrificación/cristalización controlada aplicado al reciclado de residuos industriales inorgánicos. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 39, 155-163.

Attia, S., 2016. Towards regenerative and positive impact architecture: A comparison of two net zero energy buildings. *Sustainable Cities and Society* 26, 393-406.

Chenari, B., Dias Carrilho, J., Gameiro da Silva, M., 2016. Towards sustainable, energy-efficient and healthy ventilation strategies in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 59, 1426-1447.

Kodigala, S.R.,  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  based thin film solar cells, 2010, Elsevier, 2010.

Dudley, B., BP Statistical Review of World Energy June 2014, in, BP, [bp.com/statisticalreview](http://bp.com/statisticalreview), 2014.

Henry, C.H., 1980. Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *Journal of Applied Physics* 51, 4494.

Osvaldo M. Micheloud, R.A.V., Smart Grids: Fundamentos, Tecnologías y Aplicaciones, 2012. <http://pveducation.org>, in.

(NREL), N.R.E.L., in, 2015.

Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E.D., 2015. Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 23, 1-9.

Khatri, I., Fukai, H., Yamaguchi, H., Sugiyama, M., Nakada, T., 2016. Effect of potassium fluoride post-deposition treatment on  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin films and solar cells fabricated onto sodalime glass substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 155, 280-287.

Li, L., Zhang, X., Huang, Y., Yuan, W., Tang, Y., 2017. Investigation on the performance of  $\text{Mo}_2\text{N}$  thin film as barrier layer against Fe in the flexible  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells on stainless steel substrates. *Journal of Alloys and Compounds* 698, 194-199.

Lin, Q., Lu, L., Tavakoli, M.M., Zhang, C., Lui, G.C., Chen, Z., Chen, X., Tang, L., Zhang, D., Lin, Y., Chang, P., Li, D., Fan, Z., 2016. High performance thin film solar cells on plastic substrates with nanostructure-enhanced flexibility. *Nano Energy* 22, 539-547.

El Chaar, L., Lamont, L.A., El Zein, N., 2011. Review of photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 2165-2175.

Petter Jelle, B., Breivik, C., Drolsum Røkenes, H., 2012. Building integrated photovoltaic products: A state-of-the-art review and future research opportunities. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 100, 69-96.

van Deelen, J., Frijters, C., 2017. CIGS cells with metallized front contact: Longer cells and higher efficiency. *Solar Energy* 143, 93-99.

Ferrara, C., Wilson, H.R., Sprenger, W., Building-integrated photovoltaics (BIPV), in: Elsevier (Ed.) *The Performance of Photovoltaic (PV) Systems*, Fraunhofer Institute for solar energy systems. Freiburg, Germany, 2017.

Lee, T.D., Ebong, A.U., 2016. A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.

Shukla, A.K., Sudhakar, K., Baredar, P., 2016. A comprehensive review on design of building integrated photovoltaic system. *Energy and Buildings* 128, 99-110.

Terakawa, A., 2013. Review of thin-film silicon deposition techniques for high-efficiency solar cells developed at Panasonic/Sanyo. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 119, 204-208.

Theelen, M., Daume, F., 2016. Stability of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells: A literature review. *Solar Energy* 133, 586-627.

Candelise, C., Winskel, M., Gross, R., 2012. Implications for CdTe and CIGS technologies production costs of indium and tellurium scarcity. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 20, 816-831.

Salomé, P.M.P., Rodriguez-Alvarez, H., Sadewasser, S., 2015. Incorporation of alkali metals in chalcogenide solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 143, 9-20.

Rudmann, D., Brémaud, D., da Cunha, A.F., Bilger, G., Strohm, A., Kaelin, M., Zogg, H., Tiwari, A.N., 2005. Sodium incorporation strategies for CIGS growth at different temperatures. *Thin Solid Films* 480-481, 55-60.

Eid, J., Usman, A., Gerege, I., Duren, J.V., Lyssenko, V., Leo, K., Mohammed, O.F., 2015. Ultrafast pump-probe reflectance spectroscopy: Why sodium makes Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells better. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 140, 33-37.

He, X., Liu, J., Ye, Q., Luo, K., Jiang, Y., Liao, C., Ouyang, L., Zhuang, D., Mei, J., Lau, W., 2016. The role of Na incorporation in the low-temperature processed CIGS thin film solar cells using post deposition treatment. *Journal of Alloys and Compounds* 658, 12-18.

Hsu, C.-H., Su, Y.-S., Wei, S.-Y., Chen, C.-H., Ho, W.-H., Chang, C., Wu, Y.-H., Lin, C.-J., Lai, C.-H., 2015. Na-induced efficiency boost for Se-deficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 23, 1621-1629.

Moriwaki, K., Nomoto, M., Ishizuka, S., Mukai, A., Sato, K., Kobayashi, H., Niki, S., 2015. Effects of alkali-metal block layer to enhance Na diffusion into Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber on flexible solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 133, 21-25.

Wuerz, R., Eicke, A., Kessler, F., Rogin, P., Yazdani-Assl, O., 2011. Alternative sodium sources for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells on flexible substrates. *Thin Solid Films* 519, 7268-7271.

Reinhard, P., Buecheler, S., Tiwari, A.N., 2013. Technological status of Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>-based photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 119, 287-290.

Laemmle, A., Wuerz, R., Powalla, M., 2015. Investigation of the effect of potassium on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> layers and solar cells. *Thin Solid Films* 582, 27-30.

Kessler, F., Rudmann, D., 2004. Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules. *Solar Energy* 77, 685-695.

Orgassa, K., Schock, H.W., Werner, J.H., 2003. Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Thin Solid Films* 431-432, 387-391.

Blösch, P., Nishiwaki, S., Jaeger, T., Kranz, L., Pianezzi, F., Chirilă, A., Reinhard, P., Buecheler, S., Tiwari, A.N., 2013. Alternative back contact designs for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on polyimide foils. *Thin Solid Films* 535, 220-223.

Assmann, L., Bernède, J.-C., Drici, A., Amory, C., Halgand, E., Morsli, M., 2005. Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties. *Applied Surface Science* 246, 159-166.



Jackson, P., Wuerz, R., Hariskos, D., Lotter, E., Witte, W., Powalla, M., 2016. Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 22.6%. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 10, 583-586.

Friedlmeier, T.M., Jackson, P., Bauer, A., Hariskos, D., Kiowski, O., Wuerz, R., Powalla, M., 2015. Improved Photocurrent in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells: From 20.8% to 21.7% Efficiency with CdS Buffer and 21.0% Cd-Free. *IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS* 5, 1487-1491.

Delgado-Sanchez, J.-M., Sanchez-Cortezon, E., Lopez-Lopez, C., Aninat, R., Alba, M.D., 2017. Failure mode and effect analysis of a large scale thin-film CIGS photovoltaic module. *Engineering Failure Analysis* 76, 55-60.

Bermudez, V., 2017. Economical and operational issues for CIGS in the future PV panorama. *Solar Energy* 146, 85-93.

Naghavi, N., Abou-Ras, D., Allsop, N., Barreau, N., Bücheler, S., Ennaoui, A., Fischer, C.H., Guillen, C., Hariskos, D., Herrero, J., Klenk, R., Kushiya, K., Lincot, D., Menner, R., Nakada, T., Platzer-Björkman, C., Spiering, S., Tiwari, A.N., Törndahl, T., 2010. Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> based thin film photovoltaics: present status and current developments. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 18, 411-433.

Sugimoto, H., 2014. High efficiency and large volume production of CIS-based modules. *IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference* 2767-2770.

Jahagirdar, A.H., Kadam, A.A., Dhere, N.G., 2006. Role of i-ZnO in optimizing open circuit voltage of CIGS<sub>2</sub> and CIGS thin film solar cells. *IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference* 557-559.

Insignares, C., Fontané, X., Sánchez, Y., Placidi, M., Broussillou, C., López, J., Saucedo, E., Bermúdez, V., Pérez, A., Izquierdo, V., 2015. Non-destructive assessment of ZnO: Al window layers in advanced Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> photovoltaic technologies. *Physica Status Solidi A* 212, 56-60.

Romanyuk, Y.E., Hagendorfer, H., Stücheli, P., Fuchs, P., Uhl, A.R., Sutter-Fella, C.M., Werner, M., Haass, S., Stükelberger, J., Broussillou, C., Grand, P.-P., Bermudez, V., Tiwari, A.N., 2015. All Solution-Processed Chalcogenide Solar Cells - from Single Functional Layers Towards a 13.8% Efficient CIGS Device. *Advanced Functional Materials* 25, 12-27.

Lee, T.D., Ebong, A., 2015. Thin film solar technologies: A review. *12th International Conference on High-capacity Optical Networks and Enabling/Emerging Technologies (HONET)* 33-42.

Siemer, K., Klaer, J., Luck, I., Bruns, J., Klenk, R., Bräunig, D., 2001. Efficient CuInS<sub>2</sub> solar cells from a rapid thermal process (RTP). *Solar Energy Materials and Solar Cells* 67, 159-166.

Jehad, A., Noufi, R., Johnston, S., Ward, S., Wu, X., 2005. Improved performance in CuInSe<sub>2</sub> and surface-modified CuGaSe<sub>2</sub> solar cells. *Photovoltaic Specialists Conference* 299-302.

Gifford, J., 2015. Solar Frontier hits 22.3% on CIGS cell. *PV magazine*.

Uhl, A., Katahara, J., Hillhouse, H., 2016. Molecular-ink route to 13.0% efficient low-bandgap CuIn(S,Se)<sub>2</sub> and 14.7% efficient Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells. *Energy & Environmental Science* 9, 130-134.

Jackson, P., Wuerz, R., Hariskos, D., Lotter, E., Witte, W., Powalla, M., 2016. Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 22.6%. *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 10, 583-586.

Todorov, T., Gunawan, O., Gokmen, T., Mitzi, D., 2013. Solution-processed Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> absorber yielding a 15.2% efficient solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 21, 82-87.

Todorov, T., Preparation and study of thin films for photovoltaic applications, in, Univesitat Jaume I de Castelló, 2008.

Ramaiah, S., Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> Based Thin Film Solar Cells, Elsevier Inc., 2010.

Poortmans, J., Arkhipov, V., Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications, John Wiley & Sons Ltd., 2006.

A.Singh, Tiwari, J., Yadav, A., Jha, R., 2015. MATLAB User Interface for Simulation of Silicon Germanium Solar Cell. Journal of Materials.

Matur, U.C., Akyol, S., Baydoğan, N., Cimenoglu, H., 2015. The Optical Properties of CIGS Thin Films Derived by Sol-gel Dip Coating Process at Different Withdrawal Speed. Procedia - Social and Behavioral Sciences 195, 1762-1767.

Zhang, L., Liu, F.-f., Li, F.-y., He, Q., Li, B.-z., Li, C.-j., 2012. Structural, optical and electrical properties of low-temperature deposition Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)Se<sub>2</sub> thin films. Solar Energy Materials and Solar Cells 99, 356-361.

Park, S.-U., Sharma, R., Ashok, K., Kang, S., Sim, J.-K., Lee, C.-R., 2012. A study on composition, structure and optical properties of copper-poor CIGS thin film deposited by sequential sputtering of CuGa/In and In/(CuGa+In) precursors. Journal of Crystal Growth 359, 1-10.

Oliveira, L., Rutas químicas para la deposición de capas delgadas de los sistemas CIGS y CZTS con aplicaciones fotovoltaicas, in: Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universitat Jaume I de Castelló, 2012.

Sheu, H.-H., Hsu, Y.-T., Jian, S.-Y., Liang, S.-C., 2016. The effect of Cu concentration in the photovoltaic efficiency of CIGS solar cells prepared by co-evaporation technique. Vacuum 131, 278-284.

Bai, T.R., Liu, C.Q., Wang, N., Liu, S.M., Wang, H.L., Jiang, W.W., Ding, W.Y., Fei, W.D., Chai, W.P., 2015. Effects of sputtering voltage and current on the composition and microstructure of the CIGS films prepared by one-step pulsed DC magnetron sputtering. Journal of Alloys and Compounds 646, 532-540.

Lee, D.-Y., Park, S., Kim, J., 2011. Structural analysis of CIGS film prepared by chemical spray deposition. Current Applied Physics 11, S88-S92.

Babu, B.J., Velumani, S., Simonds, B.J., Ahrenkiel, R.K., Kassiba, A., Asomoza, R., 2015. Effect of sodium doping on graded Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> thin films prepared by chemical spray pyrolysis. Materials Science in Semiconductor Processing 37, 37-45.

Park, J.-J., Lee, J.-G., Kim, D.-Y., Lee, J.-H., Yun, J.H., Gwak, J., Eo, Y.-J., Cho, A., Swihart, M.T., Al-Deyab, S.S., Ahn, S., Kim, D., Yoon, S.S., 2017. Rapid supersonic spraying of Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> nanoparticles to fabricate a solar cell with 5.49% conversion efficiency. Acta Materialia 123, 44-54.

Bhattacharya, R.N., 2013. CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited stacked Cu/In/Ga layers. Solar Energy Materials and Solar Cells 113, 96-99.

Ribeaucourt, L., Chassaing, E., Savidand, G., Lincot, D., 2011. Synthesis of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber using one-step electrodeposition of Cu-In-Ga precursor. Thin Solid Films 519, 7241-7244.

Jubault, M., Ribeaucourt, L., Chassaing, E., Renou, G., Lincot, D., Donsanti, F., 2011. Optimization of molybdenum thin films for electrodeposited CIGS solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells 95, S26-S31.

Cheshme khavar, A.H., Mahjoub, A., Samghabadi, F.S., Taghavinia, N., 2017. Fabrication of selenization-free superstrate-type CuInS<sub>2</sub> solar cells based on all-spin-coated layers. Materials Chemistry and Physics 186, 446-455.

Liu, Y., Kong, D., Li, J., Zhao, C., Chen, C., Brugger, J., 2012. Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Film by Solvothermal and Spin-coating Process. Energy Procedia 16, 217-222.

Martí, R., Oliveira, L., Lyubenova, T.S., Todorov, T., Chassaing, E., Lincot, D., Carda, J.B., 2015. Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> photovoltaic absorbers by an aqueous metal selenite co-precipitation route. *Journal of Alloys and Compounds* 650, 907-911.

Todorov, T.K., Cordoncillo, E., Sanchez-Royo, J.F., Carda, J., Escribano, P., 2006. CuInS<sub>2</sub> Films for Photovoltaic Applications Deposited by a Low-Cost Method. *Chem. Mater.* 18, 3145-3150.

Kapur, V.K., Bansal, A., Le, P., Asensio, O.I., 2003. Non-vacuum processing of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks. *Thin Solid Films* 431-432, 53-57.

Wang, W., Han, S.Y., Sung, S.J., Kim, D.H., Chang, C.H., 2012. 8.01% CuInGaSe<sub>2</sub> solar cells fabricated by air-stable low-cost inks. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 14, 11154-11159.

Lindholm, F.A., Fossum, J.G., Burgess, E.L., 1979. Application of the Superposition Principle to Solar-Cell Analysis *IEEE Transactions on electrons devices* 26, 165-171.

Nelson, J., *The Physics of Solar Cells*, Imperial College, UK, 2003.

Biffi, G., *Il Gres Porcellanato*, Faenza Ed., 2006.

Martí, R., Oliveira, L., Lyubenova, T., Todorov, T.K., Chassaing, E., Lincot, D., Carda, J., 2015. Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> photovoltaic absorbers by an aqueous metal selenite co-precipitation route. *Journal of Alloys and Compounds* 650, 907-911.

Martí Valls, R., Stoyanova Lyubenova, T., Calvet Roures, I., Oliveira, L., Fraga Chiva, D., Carda Castelló, J.B., 2017. Easy and low-cost aqueous precipitation method to obtain Cu<sub>2</sub>ZnSn(S, Se)<sub>4</sub> thin layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 161, 432-438.

Todorov, T.K., Cordoncillo, E., Sanchez-Royo, J.F., Carda, J., Escribano, P., 2006. CuInS<sub>2</sub> Films for Photovoltaic Applications Deposited by a Low-Cost Method. *Chemistry of Materials* 18, 3145-3150.

Martí, R., Obtención de estructuras calcopirtia (CIGS) y kesterita (CZTS) como absorbentes para dispositivos fotovoltaicos de capa fina mediante métodos de síntesis de bajo coste, in: *Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universitat Jaume I de Castelló*, 2016.

Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A., 1966. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica status solidi b* 15, 627-637.

Sim, J.-K., Lee, S.-K., Kim, J.-S., Jeong, K.-U., Ahn, H.-K., Lee, C.-R., 2016. Efficiency enhancement of CIGS compound solar cell fabricated using homomorphic thin Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diffusion barrier formed on stainless steel substrate. *Applied Surface Science* 389, 645-650.

Lee, D., Yong, K., 2013. Non-vacuum deposition of CIGS absorber films for low-cost thin film solar cells. *Korean Journal of Chemical Engineering* 30, 1347-1358.

Chen, C.-C., Qi, X., Chang, W.-C., Tsai, M.-G., Chen, I.-G., Lin, C.-Y., Wu, P.-H., Chang, K.-P., 2015. The effects of pulse repetition rate on the structural, optical, and electrical properties of CIGS films grown by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science* 351, 772-778.

Jung, S., Ahn, S., Yun, J.H., Gwak, J., Kim, D., Yoon, K., 2010. Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique. *Current Applied Physics* 10, 990-996.

Contreras, M.A., Ramanathan, K., AbuShama, J., Hasoon, F., Young, D.L., Egaas, B., Nouf, R., 2005. Diode Characteristics in State-of-the-Art ZnO/CdS/Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> Solar Cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 13, 209-216.

Montanari, F., Miselli, P., Leonelli, C., Boschetti, C., Henderson, J., Baraldi, P., 2014. Calibration and Use of the Heating Microscope for Indirect Evaluation of the Viscosity and Meltability of Archeological Glasses. *International Journal of Applied Glass Science* 5, 161-177.

Schabbach, L.M., Andreola, F., Karamanova, E., Lancellotti, I., Karamanov, A., Barbieri, L., 2011. Integrated approach to establish the sinter-crystallization ability of glasses from secondary raw material. *Journal of Non-Crystalline Solids* 357, 10-17.